Geschlossen am 15. December 1916.

1916. No. 18 u. 19.

GENERAL LIBRARY
FEB 9 1920
UNIV. OF MICH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 94.

SECHSTES UND SIEBENTES HEFT.

LEIPZIG, 1917.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

DÖRRIENSTRASSE 16.

☞ *Bestellungen auf das „Journal“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 2 Bänden) complet erschienenen Jahrgang ℳ 24,—. Porto für die direkte Zusendung im Inlande ℳ 1,50, nach dem Auslande ℳ 2,50.*

Inhalt.

Seite

St. von Niementowski und Ed. Sucharda: Synthese des 1,8,10-Trioxybenzo-2,5-naphtyridins und dessen Überführung in Kynurensäure 193

O. Hesse: Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile. (Fünfzehnte Mitteilung.) 227

Atomgewichte für 1917 271

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:
durch Johann Ambrosius Barth in Leipzig, Dörrienstraße 16.

Synthese des 1,3,10-Trioxybenzo-2,5-naphtyridins und dessen Überführung in Kynurensäure;

von

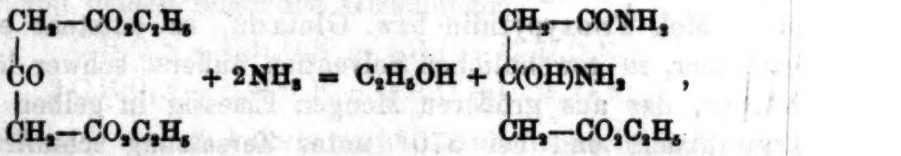
St. von Niementowski und **Ed. Sucharda.**

[Mitgeteilt der Akad. der Wissenschaften in Kraków.]

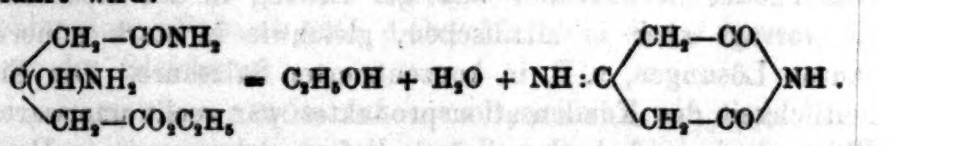
(Eingegangen am 12. Dezember 1916.)

Einleitung.

In der Reihe der Pyridinbasen ist eine Verbindung von der empirischen Zusammensetzung $C_5H_5O_3N$ und der Struktur des symmetrischen Trioxypyridins bekannt. Durch längere Einwirkung von sehr konzentriertem wäßrigen Ammoniak auf Acetondicarbonsäureäthyläther erhielten H. v. Pechmann und H. Stokes[1]) β-Oxyamidoglutaminsäureäther,



welcher durch kochendes Alkalicarbonat in Glutazin übergeführt wird:



Durch kurzes Kochen mit konzentrierter Salzsäure zersetzt sich Glutazin nach der Gleichung,

$$C_5H_6O_2N_2 + HCl + H_2O = C_5H_5O_3N + NH_4Cl,$$

zu Salmiak und Trioxypyridin. Die symmetrische Stellung der Hyroxylgruppen im Pyridinring macht diese Substanz zum Analogon des Phloroglucins, mit welchem sie die Fähigkeit

[1]) H. v. Pechmann u. H. Stokes, Ber. 18, 2290 (1885); 19, 2694 (1886); H. v. Pechmann, Ber. 20, 2655 (1887).

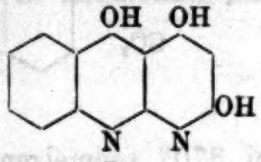
teilt, als tautomerer Körper zu reagieren im Sinne der Formeln,

des 2,4,6-Triketopiperidins und 2,4,6-Trioxypyridins. Daraufhin konnte man erwarten, daß der Körper mit Anthranilsäure bzw. mit o-Aminobenzaldehyd reagieren wird, ähnlich den Kondensationen dieser letzteren mit Phloroglucin, wobei bekanntlich komplizierte Verbindungen entstehen, wie Phlorchinyl, Derivate des Acridins und Chinacridins.[1]) Diese Voraussetzung wurde durch das Experiment bestätigt und zwar mit der für die Ökonomie der Arbeit und für die Ergiebigkeit der Kondensation wichtigen Abänderung, daß das nur schwer in reinem Zustande zugängliche Trioxypyridin durch das Glutazin ersetzt werden konnte.

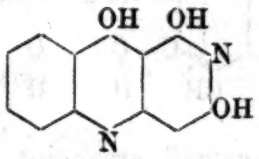
In der vorliegenden Arbeit behandeln wir die Kondensation des Trioxypyridins bzw. des Glutazins mit Anthranilsäure. Erhitzt man sukzessive von 130 auf 150° eine Mischung äquimolekularer Mengen oder besser von 2 Mol. Anthranilsäure mit 1 Mol. Trioxypyridin bzw. Glutazin, so entsteht ein einheitlicher, in gewöhnlichen Solventien äußerst schwer löslicher Körper, der aus größeren Mengen Eisessig in gelben Nadeln krystallisiert und bei 370° unter Zersetzung schmilzt. Die Kondensation verläuft in derselben Richtung auch in eisessigsaurer oder in neutraler wäßriger Lösung in der Siedehitze; sie versagt aber in alkalischen, gleichwie in stark mineralsauren Lösungen, z. B. in konzentrierter Salzsäure. Die Einheitlichkeit des Kondensationsproduktes war recht unerwartet. Phloroglucin und Anthranilsäure liefern unter gewissen Reaktionsbedingungen mindestens drei Körper: Oxychinacridon, $C_{20}H_{12}O_3N_2$, Dioxyacridon, $C_{13}H_9O_3N$, und dessen Anilid, $C_{19}H_{14}O_2N_2$; beim Phloroglucin der Pyridinreihe sind ebenfalls mehrere Produkte denkbar. Ohne auf Zwischenglieder in der

[1]) St. v. Niementowski, Ber. 29, 76 (1896); 39, 385 (1906); Rozprawy W. M. P. Ak. Um. 31, 101 (1896); 46 A, 83 (1906); Wt. Baczyński u. St. v. Niementowski, Ber. 38, 3009 (1905); Rozprawy W. M. P. Ak. Um. 45 A, 238 (1905).

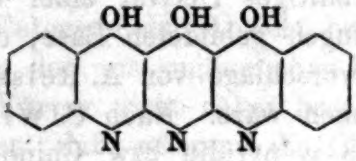
Art der Anilidosäuren, gleichwie auf etliche tautomere bzw. desmotrope Formen einzugehen, wären vier Endprodukte zu nennen, entsprechend den Formeln:



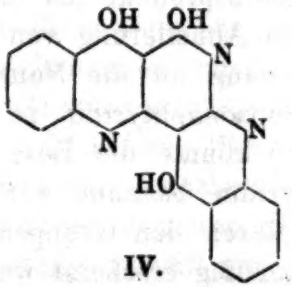
I.



II.



III.



IV.

Das Stickstoffatom des Pyridinringes des Trioxypyridins bzw. Glutazins äußert während des Vorganges der Kondensation seinen Einfluß in bestimmter, ganz ausschließlicher Richtung. In welchem Sinne diese Orientierung erfolgt, nach welcher von beiden folgenden Gleichungen,

$$C_7H_7O_2N + C_5H_5O_3N = 2\,H_2O + C_{12}H_8O_3N_2,$$
$$2\,C_7H_7O_2N + C_5H_5O_3N = 4\,H_2O + C_{19}H_{11}O_3N_3,$$

die Reaktion[1]) verlief, konnte verhältnismäßig leicht festgestellt werden auf Grund der Aufspaltung des Kondensationsproduktes mittels Salzsäure bei 245°. Als Spaltungsstücke wurden dabei Kohlensäure, Salmiak und 4-Oxychinaldin, dieses letztere in einer der Gleichung,

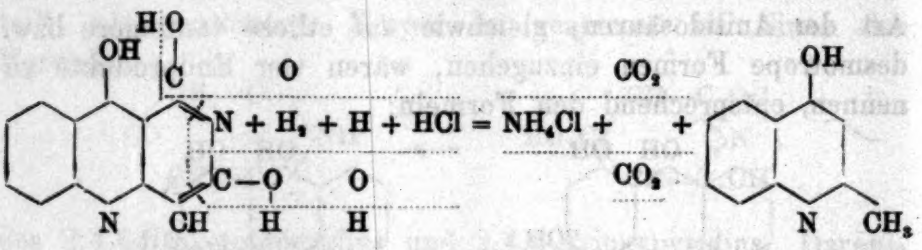
$$C_{12}H_8O_3N_2 + 2\,H_2O + HCl = 2\,CO_2 + NH_4Cl + C_{10}H_9ON,$$

entsprechenden Quantität, aufgefunden. Dieses Ergebnis kann nur mit der Formel II des Kondensationsproduktes in Einklang gebracht werden:

---

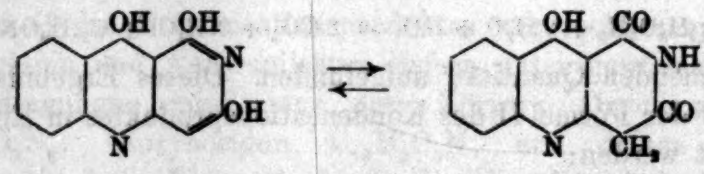
[1]) Die elementare Analyse kann eine definitive Entscheidung zwischen beiden Formeln $C_{12}H_8O_3N_2$ und $C_{19}H_{11}O_3N_3$ nicht geben, da die Zahlen der prozentualen Zusammensetzung einander ziemlich nahe liegen. Es berechnet sich für

$C_{12}H_8O_3N_2$: C 63,16; H 3,53; N 12,28.
$C_{19}H_{11}O_3N_3$: C 62,45; H 4,14; N 11,50.



Demgemäß erscheint unser bei 370° schmelzendes Kondensationsprodukt als sauerstoffhaltiges Derivat einer durch lineare Annelierung von drei Ringen gebildeten Base, die in Anlehnung an die Nomenklaturvorschläge von A. Reissert[1]) als Benzonaphtyridin zu bezeichnen wäre. Nach C. Willgerodt[2]) könnte die Base Chino-3-ψ-pyridin bzw. Chino-β,α-iψ-pyridin benannt werden. M. M. Richter[3]) erteilt solchen Komplexen den Gruppennamen Naphtdiazin, der uns minder zweckmäßig erscheint wegen der Kollision mit der Benennung, die den Azinen der zweifachen o-Chinone in der Naphtalinreihe zukommen würde. Nachdem Reisserts Vorschläge die ältesten sind, geben wir dem erst angeführten Namen den Vorzug. Falls die Bezifferung des neuen Komplexes nach dem Schema

erfolgt, wäre das Kondensationsprodukt als 1,3,10-Trioxybenzo-2,5-naphtyridin oder in einer von mehreren hier möglichen tautomeren Formen als 10-Oxy-1,3-diketotetrahydrobenzo-2,5-naphtyridin zu bezeichnen:

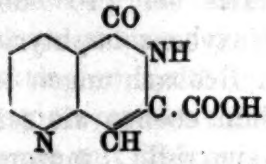


Es ist der erste Repräsentant dieser Körperklasse. In der Literatur begegnen wir nur einer Verbindung vom Typus

---

[1]) Ber. 26, 2137 (1893).
[2]) Chem. Ztg. 24, 437 (1900).
[3]) Lexikon der Kohlenstoff-Verbind., III. Aufl., S. 23 (1910).

des 2,5-Naphtyridins, der von O. Rosenheim und J. Tafel[1]) aus dem Lacton der Pyridylglycerincarbonsäure durch Einwirkung von Ammoniak dargestellten Säure:



Entgegen der Absicht haben sich diese Forscher, soweit wir in der uns zugänglichen Literatur feststellen konnten, mit dem Körper nicht näher beschäftigt. Allgemein läßt sich bemerken, daß, während die Chemie der Cinnoline, Phtalazine, Chinazoline und Chinoxaline sehr ausgiebig, manchmal über das mittlere Maß, bearbeitet ist, Derivate der isomeren Körper, deren zwei Stickstoffatome auf beide Ringe verteilt sind, nur äußerst dürftig vertreten sind. Desto wünschenswerter schien eine nähere Charakterisierung unserer Verbindung.

Das Trioxybenzonaphtyridin hat ausgesprochen saure Eigenschaften: es löst sich leicht in Laugen, Ammoniak und Alkalicarbonaten, wird jedoch aus diesen Lösungen bereits durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt. Es bildet monometallische Salze, scheint also einbasisch zu sein. Die basischen Eigenschaften des Stickstoffatoms des Chinolinkomplexes sind durch die Anwesenheit der sauren Gruppen derart abgeschwächt, daß Salze der Mineralsäuren unbeständig sind, nur mit starken Säuren entstehen und leicht hydrolysiert werden, bzw. wie z. B. das Chlorhydrat, bereits beim Erhitzen auf 180° die Säure völlig verlieren. Der Phenolcharakter des Körpers ergibt sich aus der Fähigkeit der Bildung eines Azofarbstoffes und der Existenz der Monoacetyl- und der Dibenzoylderivate. Daß diese letzteren Derivate unter den Reaktionsbedingungen gebildet wurden, welche die Substitution aller drei Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen begünstigen mußten, erscheint als Folge sterischer Hinderungen bzw. des tautomeren Charakters unserer Verbindung. Als Äußerungen der Tautomerie könnten auch gedeutet werden: die in kalter benzolischer Lösung in 2—3 Minuten sich vollziehende Umwandlung des

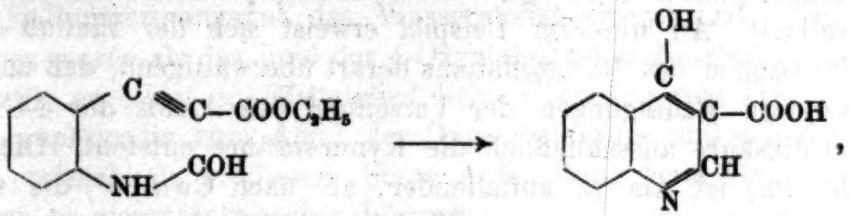
[1]) Ber. 26, 1501 (1893).

bei 205° schmelzenden, 1 Mol. Krystallpyridin enthaltenden Dibenzoylderivates in eine höher, bei 240°, schmelzende pyridinfreie Form; gleichwie die Farbenänderung aus Weiß in Violett beim Trocknen bei 110° des $3^1/_2$ Mol. enthaltenden Kaliumsalzes des Trioxybenzonaphtyridins. Diese übrigens nur flüchtig angestellten Beobachtungen lassen erkennen, daß das Trioxybenzonaphtyridin ebenso wie seine Muttersubstanzen, das Glutazin bzw. Trioxypyridin, tautomer reagieren kann. In welchem Sinne dieses erfolgt, läßt sich bei der Mannigfaltigkeit der theoretisch vorauszusehenden Umsetzungen gegenwärtig nicht angeben.

Ein vorläufiger Versuch der Darstellung der Muttersubstanz unseres Kondensationsproduktes, des Benzonaphtyridins, im Wege der Zinkstaubdestillation belehrte uns, daß angesichts der mangelhaften Ausbeute an die Gewinnung des sauerstoffreien Körpers derart nicht zu denken sei. Wir konnten desto leichteren Herzens davon Abstand nehmen, als es sich herausstellte, daß das übrige Verhalten der neuen Substanz, im besonderen der systematische oxydative Abbau, überaus interessante Resultate zutage fördert.

Das Trioxybenzonaphtyridin wird in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat bereits in der Kälte je nach den angewandten Mengen des Oxydationsmittels zu verschiedenen Produkten oxydiert. Nimmt man auf eine Molekel des Trioxybenzonaphtyridins 3 Atome aktiven Sauerstoffs, so entsteht das 3-Amid der 4-Oxychinolin-2,3-dicarbonsäure (4-Oxyacridinsäure), welches bereits bei trockenem Erhitzen auf 200° oder beim Kochen mit Eisessig, unter Abspaltung von Kohlensäure, das Amid der 4-Oxychinolin-3-carbonsäure ergibt. Dieses wird durch 5-stündiges Kochen mit 20 prozent. Salzsäure unter Rückfluß, oder in der Kälte durch Einwirkung von Natriumnitrit in schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung, in die bei 263—264° schmelzende 4-Oxychinolin-3-carbonsäure übergeführt, welche ihrerseits wenig über dem Schmelzpunkt, oder mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 210° erhitzt, das 4-Oxychinolin, sogenanntes Kynurin, ergibt. Der bei 263 bis 264° schmelzende Körper ist aber nichts anderes als die längst bekannte, im Hundeharn bei Fleischfütterung auftretende Kynurensäure. Wir gedenken nicht an dieser Stelle auf die Ge-

schichte der Kynurensäure einzugehen, deren Erforschung, seit ihrer Entdeckung durch Liebig[1]), manche interessante Momente, besonders auf physiologischem Gebiete, im Zusammenhang mit dem Schicksal der tryptophanartigen Komplexe der Eiweißkörper im Organismus, zutage gefördert hat[2]), und wollen nur hervorheben, daß nach der Synthese von R. Camps aus dem Formyl-o-amidophenylpropiolsäureester durch Kochen in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Natronlauge,



die von uns aufgefundene Methode der Überführung des Trioxybenzonaphtyridins in Kynurensäure ihre nächste zweite künstliche Bildungsweise außerhalb des lebenden Organismus darstellt.

Im Laufe dieser Umsetzungen fesselt die Aufmerksamkeit der Vorgang der Kohlensäureabspaltung aus der intermediär sich bildenden 4-Oxyacridinsäure; es müssen hier nämlich zwei verschiedene Einflüsse in Konkurrenz geraten. Die 4-Oxyacridinsäure ist gleichzeitig eine ortho- und eine meta-Oxycarbonsäure. In der Benzolreihe sind bekanntlich die o-Oxycarbonsäuren recht unbeständig, im Gegensatz zu den äußerst beständigen m-Oxycarbonsäuren. Unlängst hatten wir die Gelegenheit gehabt nachzuweisen, daß diese Regel ihre Gültigkeit behält auch in der Chinolinreihe, falls beide substituierende Gruppen, das Hydroxyl und Carboxyl, in der gegenseitigen ortho- bzw. meta-Stellung im Benzolkern enthalten sind.[3]) Auf Grund dessen wäre die Erwartung berechtigt, daß die 4-Oxyacridinsäure unter Abspaltung des Carboxyls der 3-Stellung in

---

[1]) J. v. Liebig, Ann. Chem. 86, 125 (1853); 108, 354 (1858); O. Schmiedeberg u. O. Schultzen, Ann. Chem. 164, 155 (1872); M. Kretschy, Mon. 2, 57 (1881); 4, 156 (1883); 5, 16 (1884); Ber. 12, 1673 (1879); R. Camps, Ber. 34, 2703 (1901); Z. physiol. Chem. 33, 390 (1901).

[2]) A. Ellinger, Z. physiol. Chem. 43, 325 (1904/5).

[3]) St. v. Niementowski u. Ed. Sucharda, Ber. 49, 12 (1916); Rozprawy W. M. P. Ak. Um. 55A, 31 (1915).

4-Oxychinaldinsäure übergehen werde. Andererseits wissen wir, daß die Acridinsäure bereits beim Erhitzen auf 130° unter Verlust von Kohlensäure Chinolin-3-carbonsäure liefert[1]), daß also das Stickstoffatom des Pyridinringes die Haftfähigkeit des Carboxyls in der benachbarten Stellung ungünstig beeinflußt. Dieses wird auch durch den Zerfall der Chinolinsäure (Pyridin-2,3-dicarbonsäure) bestätigt, welche bei ihrem Schmelzpunkt, bei 190°, Nicotinsäure (Pyridin-3-carbonsäure) ergibt.[2]) An unserem Beispiel erweist sich der Einfluß der Funktionen des Stickstoffatoms derart überwältigend, daß unter gewissen Bedingungen der Verseifung des Amids der 4-Oxyacridinsäure ausschließlich die Kynurensäure entsteht. Dieses Resultat ist um so auffallender, als nach Camps[3]) die mit der Kynurensäure isomere 4-Oxychinolin-2-carbonsäure erst bei 290° Kohlensäure verliert. Hier tritt also offenbar noch zum Vorschein die auflockernde Einwirkung der zweiten Carboxylgruppe.

In einem anderen Oxydationsversuch wurde so viel Kaliumpermanganat verwandt, als zur Verbrennung beider äußerer Ringe des Trioxybenzonaphtyridins notwendig ist. Wie auf Grund der Untersuchungen M. Kretschys[4]) vorauszusehen war, blieb der Benzolring unversehrt, dagegen fiel der ganze Naphtyridinkomplex der Vernichtung anheim; als Reaktionsprodukt wurde die Oxalylanthranilsäure, die sogen. Kynursäure, isoliert. Die Kynursäure wurde seinerzeit von Kretschy durch Oxydation des Kynurins oder der Kynurensäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhalten; es unterliegt keinem Zweifel, daß dieselben Körper auch in unserem Fall den Übergang vom Trioxybenzonaphtyridin zur Oxalylanthranilsäure vermitteln. Daß unser Präparat, trotz der Unterschiede in den Schmelzpunktangaben, tatsächlich Oxalylanthranilsäure und mit demjenigen Kretschys identisch war, wurde durch seine Aufspaltung in Anthranilsäure und durch den Vergleich mit synthetisch aus Anthranilsäure und Oxalsäure dargestelltem Produkt nachgewiesen.

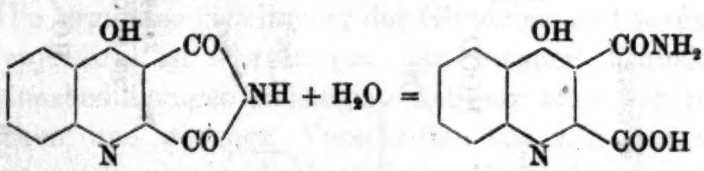
---

[1]) C. Graebe u. H. Caro, Ber. 13, 99 (1880).

[2]) S. Hoogewerff u. W. A. van Dorp, Rec. trav. chim. 1, 113 (1882).

[3]) Ber. 34, 2712 (1901). [4]) Mon. 4, 156 (1883); 5, 16 (1884).

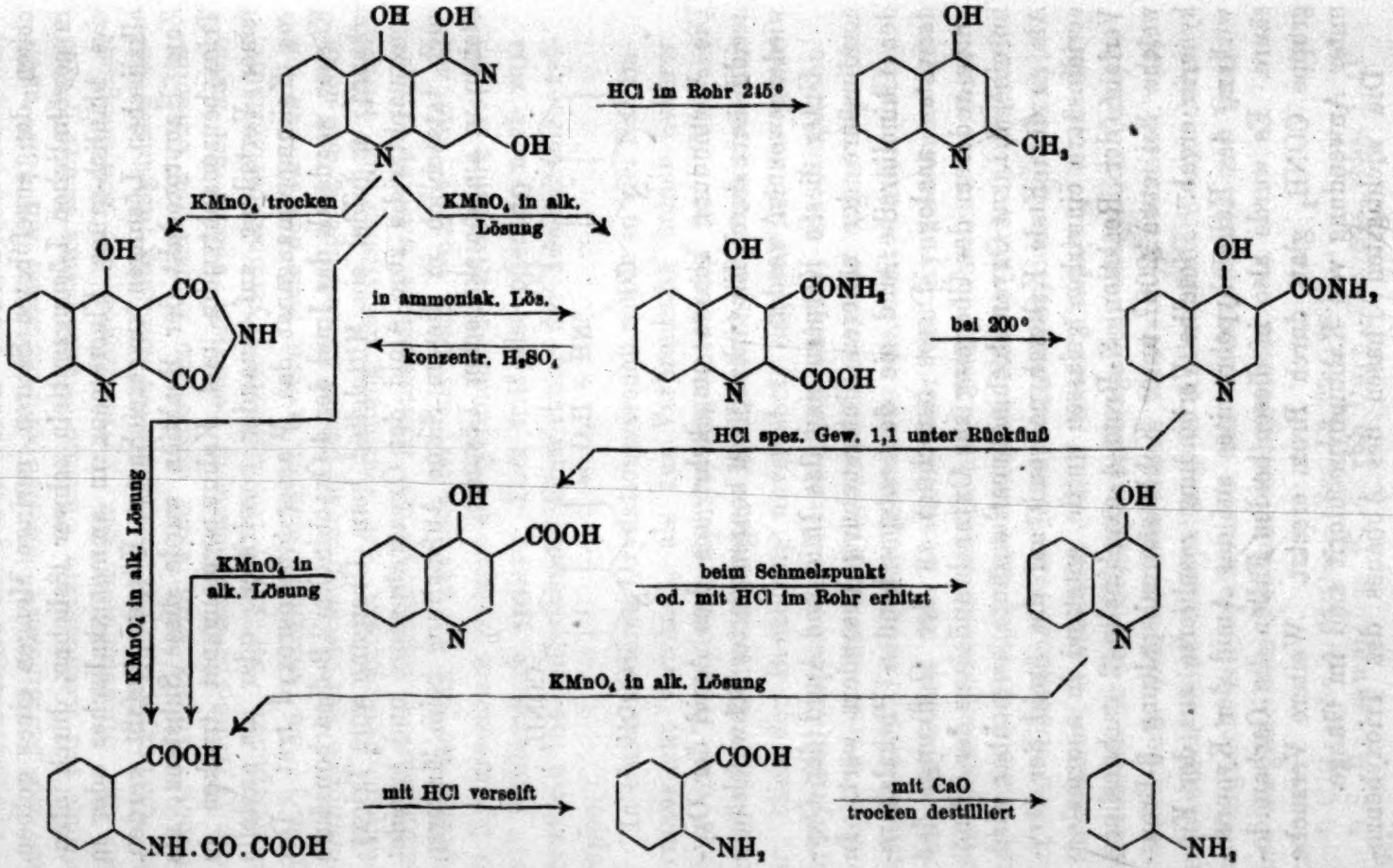
In beiden beschriebenen Oxydationsvorgängen konnten, neben den angeführten Säuren, geringe Mengen eines gelben, in gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslichen, durch intensive bläulich-grüne Fluorescenz in ammoniakalischer oder in alkalischen Lösungen ausgezeichneten Körpers gefaßt werden. Zum Hauptprodukt der Reaktion wurde diese Substanz, als Trioxybenzonaphtyridin und Kaliumpermanganat trocken in feiner Verteilung auf einander einwirkten, oder als anstelle von Kaliumpermanganat das Wasserstoffsuperoxyd trat. Der Körper wurde als das Imid der 4-Oxychinolin-2,3-dicarbonsäure erkannt; er bildet ein Mittelglied beim Übergang vom Trioxybenzonaphtyridin zum Amid der Oxyacridinsäure und erleidet auch tatsächlich in diesem Sinne Aufspaltung beim längeren Stehen in ammoniakalischer Lösung:



Die Verbindung konnte umgekehrt aus dem Amid der Oxyacridinsäure durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure wiedergewonnen werden.

Unter diesen Körpern sind das Imid und Amid der Oxyacridinsäure der näheren Untersuchung besonders wert. In der Chinolinreihe sind sie den entsprechenden Phthalsäurederivaten analog. Dieses berechtigt zu der Hoffnung, daß unter anderem der Übergang zur Oxyanthranilsäure der Chinolinreihe, d. i. zur Oxyamidochinolincarbonsäure, erreichbar wird. Als zu dem Ende Kaliumhypobromit auf das Amid der Oxyacridinsäure einwirken gelassen wurde, entstand in anormalem Verlauf der Reaktion 3-Brom-4-oxychinolin-2-carbonsäure, welche bei etwa 200° unter Kohlensäureabspaltung 3-Bromkynurin ergab. Dieselbe Verbindung resultierte aus der Einwirkung des Kaliumhypobromites auf das Amid der Kynurensäure. Es wurde also in diesen beiden Fällen die Carbamidogruppe $CONH_2$ glatt durch Brom ersetzt. Weitere Versuche unter Anwendung von Kaliumhypochlorit sind im Gange.

Die wichtigsten Phasen des Abbaues des Trioxybenzonaphtyridins werden durch die Tabelle auf S. 202 erläutert.


OH OH
N
OH
N
HCl im Rohr 245°
OH
CH3
N
KMnO4 trocken
KMnO4 in alk. Lösung
OH
CO
NH
CO
N
in ammoniak. Lös.
konzentr. H2SO4
OH
CONH2
COOH
N
bei 200°
OH
CONH2
N
HCl spez. Gew. 1,1 unter Rückfluß
KMnO4 in alk. Lösung
OH
COOH
N
KMnO4 in alk. Lösung
beim Schmelzpunkt
od. mit HCl im Rohr erhitzt
OH
N
KMnO4 in alk. Lösung
COOH
NH.CO.COOH
mit HCl verseift
COOH
NH2
mit CaO
trocken destilliert
NH2

In dem folgenden experimentellen Teile geben wir, in umgekehrter Folge, als dies in der Einleitung geschah, in dem Abschnitt, welcher sich mit dem oxydativen Abbau des Trioxybenzonaphtyridins befaßt, an erster Stelle die Beschreibung des Imids der Oxyacridinsäure, als desjenigen Körpers, welcher am nächsten dem Ausgangskörper steht; wir folgen also dem genetischen Zusammenhang der Körper, wie das aus der nebenstehenden Tabelle zu ersehen ist.

Experimenteller Teil.

I. Abschnitt.

Glutazin und Trioxypyridin.

Die ergiebige Gewinnung des Glutazins und besonders des Trioxypyridins ist derart von der genauen Einhaltung der Reaktionsbedingungen abhängig, daß wir trotz der recht ausführlichen und genauen Vorschriften von v. Pechmann und Stokes auch unsere diesbezügliche Beobachtungen an dieser Stelle mitteilen wollen. Beim Verarbeiten großer Mengen β-Oxyamidoglutaminsäureester hatten wir Gelegenheit, die Arbeitsweise unseren Zwecken anzupassen und die Ausbeute an Glutazin bzw. Trioxypyridin von 40 % nach v. Pechmann und Stokes auf 55 % des berechneten Betrages hinaufzubringen, was angesichts des ziemlich hohen Preises des Ausgangsmaterials nicht ohne Bedeutung war.

10 g β-Oxyamidoglutaminsäureester wurden mit 3,8 g wasserfreien kohlensauren Natriums und 33 g Wasser versetzt und unter stetem Einleiten von Kohlensäure 13 Minuten lang gekocht. Die Flüssigkeit wurde sodann mit 20 g Wasser verdünnt, nach dem Erkalten mit Eisessig in geringem Überschuß versetzt und das dadurch abgeschiedene Glutazin nach 10 Minuten abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet; es wog 2,5 g. Das restliche Material des β-Oxyamidoglutaminsäureesters soll nach Angaben von v. Pechmann und Stokes einer tiefgehenden Zersetzung anheimfallen. Dampft man aber schnell diese Mutterlaugen im Kohlensäurestrom bis auf das Gewicht von 24 g ein und läßt sodann einige Stunden lang in der Kälte ruhig stehen, so scheidet sich ein orange gefärbter

Niederschlag ab, der, vorsichtig (wegen der Gefahr des Festwerdens der übersättigten Natriumacetatlösung) abfiltriert und mit Alkohol und Äther ausgewaschen, sich bei der Analyse als das Natriumsalz des Trioxypyridins, $C_5H_4NaO_3N + 2H_2O$, entpuppte.

0,3430 g verloren bei 130° 0,0716 g H_2O und gaben 0,1368 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_5H_4NaO_3N + 2H_2O$:		Gefunden:
H_2O	19,46	20,87 %
Na	12,43	12,91 „ .

Das Salz ist krystallinisch, sandig, ursprünglich orange gefärbt, wird jedoch schnell, auch in völlig trockenem Zustand, bereits nach einigen Stunden grau. Es ist in Wasser äußerst leicht löslich, praktisch unlöslich in Alkohol, kocht man aber die Suspension auf, so nimmt das Lösungsmittel starke bläuliche Fluorescenz an, ohne übrigens nennenswerte Mengen des Salzes aufzulösen. In Eisessig ist es sehr leicht löslich. Das freie Trioxypyridin kann aus diesem Salze in ganz analoger Weise gewonnen werden, wie v. Pechmann und Stokes[1]) für den Übergang vom Glutazin zum Trioxypyridin angeben.

Zur genaueren Charakteristik des Trioxypyridins und dessen Natriumsalzes haben wir aus beiden dasselbe

Diacetyl-trioxypyridin, $C_5H_3O_3N(COCH_3)_2$, dargestellt. 1 g Trioxypyridin bzw. dessen Natriumsalz wurden mit 5 g Essigsäureanhydrid $1^1/_2$ Stunden lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten mit 200 ccm Äther versetzt, aufgekocht und filtriert. Nach einigem Stehen wurde von geringen Mengen eines orangen Niederschlages abfiltriert und auf ein kleines Volumen eingeengt. Die jetzt entstehende Abscheidung wurde durch Umkrystallisieren aus 60 prozent. Essigsäure oder Aceton, eventuell auch durch Sublimation, gereinigt.

I. 0,1706 g gaben 0,3207 g CO_2 und 0,0690 g H_2O.
0,1404 g gaben 9,4 ccm N bei 19,5° und 727,5 mm.
II. 0,1753 g gaben 0,3276 g CO_2 und 0,0694 g H_2O.

	Berechnet für $C_9H_9O_5N$:	Gefunden: I.	II.
C	51,18	51,26	50,97 %
H	4,26	4,49	4,39 „
N	6,64	7,31	— „ .

[1]) Ber. 19, 2702 (1886).

Das Diacetyl-trioxypyridin krystallisiert in gelblichen Nadeln vom Schmp. 247°. Es ist leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Wasser und Äther. Aus Aceton krystallisiert es in lebhaft glänzenden Nadeln. Es läßt sich unter geringer Verkohlung sublimieren. Die wäßrige Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt.

Noch günstiger sind die Ausbeuten an Glutazin bzw. Trioxybenzonaphtyridin, falls die erste Phase der Verarbeitung des β-Oxyamidoglutaminsäureesters, das Erhitzen mit kohlensaurem Natrium, nicht in offenen Gefäßen, sondern in zugeschmolzenen, mit Leuchtgas angefüllten Röhren bei 135 bis höchstens 140° im Laufe von einer Stunde ausgeführt wird. Da aber die definitive Aufklärung der Natur eines dabei entstehenden Produktes noch nicht beendet ist, verschieben wir die näheren, diesbezüglichen Angaben bis zur nächsten Mitteilung.

II. Abschnitt.

1,3,10-Trioxybenzo-2,5-naphtyridin.

Auf verschiedenen Wegen kann das Trioxybenzonaphtyridin dargestellt werden, so z. B.: Man verreibt innig 5 g Glutazin mit 13 g Anthranilsäure und erhitzt im Kölbchen in einem Luftbad anfänglich $^1/_2$ Stunde lang auf 130°, sodann $1^1/_2$ Stunde, allmählich steigend, auf 145—146°, schließlich 1 Stunde lang auf 160°. Das noch heiße Reaktionsprodukt wird mit Alkohol übergossen, mit dessen Hilfe in einen größeren Kolben übergeführt, mit einigen Tropfen Eisessig versetzt und nacheinander mit 150 bzw. 100 ccm Alkohol in der Kochhitze ausgezogen. Der unlösliche Anteil wird sodann mit 120 g Wasser und 40 g konzentrierter Salzsäure versetzt, $^1/_2$ Stunde lang bis nahe zum Sieden unter öfterem Durchschütteln erhitzt, an der Saugpumpe filtriert und mit Wasser ausgewaschen. Nun wird der gelbe Niederschlag in 180 g kochenden Wassers suspendiert, durch Zusatz von Lauge, aus 2,7 g Kaliumhydroxyd in 20 g Wasser, aufgelöst und erkalten gelassen. Nach zweistündigem Stehen wird das ausgeschiedene Kaliumsalz abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen, in 230 g siedenden Wassers unter Zusatz einiger Tropfen Kalilauge gelöst, filtriert und siedend in 250 g kochender 20prozent. Salzsäure ein-

gegossen. Dadurch wird ein gelber, sandiger Niederschlag ausgefällt, der abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und zur Beseitigung der Salzsäure 2 Stunden lang mit einer Lösung von 7 g Ammoniumacetat in 150 g Wasser in Suspension gekocht wird. Es wird abermals abgesaugt, mit heißem Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 7 g. Nach Umkrystallisieren aus Eisessig ist der Körper gelb, metallisch glänzend und chemisch rein.

In gleicher Weise läßt sich auch die Kondensation des Trioxypyridins mit Anthranilsäure durchführen. Es wurde auch gefunden, daß diese Kondensationen äußerst glatt in neutralen wäßrigen Suspensionen oder in Eisessiglösungen in der Siedehitze verlaufen. Die derart dargestellten Produkte zeichnen sich gewöhnlich durch große Reinheit aus.

Dank der Unlöslichkeit des Trioxybenzonaphtyridins in neutralen und sauren Flüssigkeiten konnten zu seiner Darstellung auch die Mutterlaugen verwendet werden, welche beim Verarbeiten des β-Oxyamidoglutaminsäureesters nach Abscheidung des Glutazins bzw. Trioxypyridins verbleiben; dadurch wurde die Ausnutzung dieses Esters im Verlaufe unserer Arbeit nahe an das theoretisch mögliche Maximum gebracht. Zu dem Behufe zeigte es sich als besonders zweckmäßig, von der Isolierung des freien Trioxypyridins in Substanz überhaupt abzusehen und das Glutazin aus der vom Erhitzen des β-Oxyamidoglutaminsäureesters mit kohlensaurem Natrium resultierenden Lösung nicht durch Essigsäure, sondern durch berechnete Mengen Salzsäure abzuscheiden. Nachdem nach 10 Minuten langem Stehen vom Glutazin abfiltriert worden ist, wird das Filtrat mit einigen Tropfen Essigsäure und entsprechenden Mengen Anthranilsäure (beim Verarbeiten von 10 g Ester verwendet man hier 5 g Anthranilsäure) versetzt. Nach halbstündigem Kochenlassen im Kohlensäurestrom wird die Reaktionsmasse mit Wasser auf das ursprüngliche Volumen gebracht, die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen, schweren, gelben Trioxybenzonaphtyridin abgegossen, dieses letztere mit etwas Wasser aufgekocht, filtriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Unterdessen wird die vom Trioxybenzonaphtyridin abgegossene Flüssigkeit mit einer weiteren Portion Anthranilsäure versetzt (ca. die Hälfte der ursprünglichen Menge, also 2,5 g) und abermals

mindestens eine Stunde lang im Kohlensäurestrom gekocht. Derart wird eine neue Abscheidung des Trioxybenzonaphtyridins gewonnen, welche, ebenso wie die erste gesammelt und gereinigt, zusammen mit jener, beim ungünstigsten Verlauf der Operationen, $^1/_{10}$ der zur Reaktion gebrachten Estermenge wiegt.

0,1743 g (bei 120° getr.) gaben 0,4009 g CO_2 und 0,0590 g H_2O.
0,1424 g gaben 16,2 ccm N bei 18° und 725 mm.

Berechnet für $C_{12}H_8O_3N_2$:		Gefunden:
C	63,16	62,73 %
H	3,51	3,76 „
N	12,28	12,47 „ .

Das 1,3,10-Trioxybenzo-2,5-naphtyridin krystallisiert in gelben, metallisch glänzenden Nadeln vom Schmp. 370°. Es ist in Wasser praktisch fast unlöslich, in Alkohol und Aceton sehr schwer löslich, in Eisessig schwer löslich. In 1 Liter kochendem Eisessig lösen sich ca. 2 g, und krystallisieren beim Erkalten ca. 1,3 g wieder aus. In Mineralsäuren ist es sehr schwer löslich, dagegen leicht löslich in Ammoniak und in heißer Kalilauge; schwer löst es sich in Natronlauge auf, mit der es ein gallertartiges Salz bildet. Die wäßrige Suspension des Körpers gibt erst beim Aufkochen mit Eisenchlorid einen dunklen, in Salzsäure schwer löslichen Niederschlag.

Chlorhydrat, $C_{12}H_8O_3N_2.HCl + 2H_2O$. 0,8 g Trioxybenzonaphtyridin wurden in Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak gelöst, mit Wasser auf 1300 ccm aufgefüllt und mit 250 g konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach einstündigem Kochen wurde von Ungelöstem abfiltriert und das Filtrat mit 200 g konzentrierter Salzsäure versetzt. Im Verlauf von 24 Stunden schied sich in der Flüssigkeit ein voluminöser, aus Nadeln bestehender Niederschlag aus, der nach einigen Tagen grobkrystallinisch wurde. Er wurde abfiltriert, mit 10proz. Salzsäure ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Das Salz ist goldgelb, enthält 2 Mol. Krystallwasser, die es bei 135°, und 1 Mol. Salzsäure, welche es bei 200° völlig verliert. Auch beim Zusammentreffen mit Wasser gibt es Salzsäure ab.

0,1723 g verloren bei 135° 0,0219 g H_2O.
0,1909 g verloren bei 200° 0,0448 g H_2O + HCl u. gaben 0,0888 g AgCl.

Berechnet für $C_{12}H_8O_3N_2.HCl + 2H_2O$:		Gefunden:	
H_2O	11,98	12,71	11,64 %
HCl	12,13	11,83 % .	

Kaliumsalz, $C_{12}H_7KO_3N_2 + 3^1/_2H_2O$; wurde dargestellt durch Auflösen von 1 g Trioxybenzonaphtyridin in heißer Lauge (bereitet aus 1,1 g Kaliumhydroxyd und 100 g Wasser). Es krystallisierte beim Erkalten der Lösung in gelblichen, verästelten Nadeln, welche auf dem Filter mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen wurden.

0,3016 g verloren bei 110° 0,0614 g H_2O u. gaben 0,0794 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_{12}H_7KO_3N_2 + 3^1/_2H_2O$:		Gefunden:
H_2O	19,12	20,35 %
K	11,88	11,82 „ .

Das Salz nimmt während des Trocknens bei 110° schmutzigviolette Färbung an. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in siedendem leicht löslich. Wird die in der Kochhitze gesättigte Lösung plötzlich abgekühlt und mit Perhydrol versetzt, so färbt sie sich vorübergehend grün, dann gelblichrot. Während des Ansäuerns fallen neben einem roten Körper farblose Nadeln aus. Verdünnte Lösungen zeigen keinen derartigen Farbenübergang, dagegen treten diese Erscheinungen auch an bereits abgeschiedenen Krystallisationen des Salzes in alkalischen Lösungen auf. Es handelt sich hier um gewisse Oxydationsvorgänge, deren Untersuchung noch im Gange ist.

Monoacetylderivat, $C_{12}H_7O_3N_2.COCH_3$. 1 g Trioxybenzonaphtyridin, 10 g Essigsäureanhydrid und 2 g geschmolzenes essigsaures Natrium wurden am Steigrohr 10 Minuten lang gekocht, in Wasser (200 ccm) gegossen, abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, in 200 ccm Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak aufgeschlämmt, aufgekocht und abfiltriert. Der unlösliche, auf dem Filter verbleibende Anteil wurde zur Analyse zweimal aus Eisessig umkrystallisiert.

0,1869 g gaben 0,4260 g CO_2 und 0,0654 g H_2O.
0,1376 g gaben 13,25 ccm N bei 16,7° und 735 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_4N_2$:		Gefunden:
C	62,22	62,17 %
H	3,70	3,89 „
N	10,38	10,75 „ .

Das Acetylderivat bildet glänzende, gelbliche, erst unter dem Mikroskop erkennbare, dünne, rektanguläre oder quadratische Täfelchen, deren Schmelzpunkt etwas höher als der der Muttersubstanz, bei ca. 373°, liegt. Vom Trioxybenzonaph-

tyridin unterscheidet es sich durch größere Löslichkeit in Eisessig, dagegen geringere in Ammoniak; aus letzterem fällt beim Erkalten ein weißer, mikrokrystallinischer Niederschlag vielleicht des entsprechenden Ammonsalzes aus.

Bezüglich der Stellung der Acetylgruppe können zurzeit nur Vermutungen geäußert werden: angesichts des Widerstandes, den die Hydroxylgruppen des Pyridinkernes der Chinolinderivate der Substitution durch Acetylreste leisten[1]), erscheint uns am wahrscheinlichsten, daß in diesem Falle das Acetyl den Ort 3 einnimmt.

Dibenzoylderivate, $C_{12}H_6O_3N_2(COC_6H_5)_2$. Wenngleich durch obigen Versuch die Nichtacetylierbarkeit der beiden übrigbleibenden Hydroxylgruppen keineswegs erwiesen ist, so ergibt sich daraus doch sicher, daß nur das Monoacetylderivat durch Beständigkeit ausgezeichnet ist. Es war nicht ohne Interesse, der Frage näher zu treten, ob nicht etwa, wie das bereits in einigen Fällen in der Chinolinreihe beobachtet worden ist, die Benzoylderivate beständiger und in höher substituierten Formen darstellbar wären. Die in Pyridinsuspension durchgeführte Benzoylierung entschied die Frage in bejahendem Sinne und lieferte gleichzeitig Anhaltspunkte für die Beurteilung des Problems der Tautomerie beim Trioxybenzonaphtyridin und dessen künftige Inangriffnahme.

Eine Suspension von 1 g fein gepulverten Trioxybenzonaphtyridins in 50 g Pyridin wurde portionsweise unter Kühlung und Schütteln mit 15 g Benzoylchlorid versetzt. Nach halbstündigem Stehenlassen wurde das überschüssige Benzoylchlorid unter stetem Kühlen durch Eintröpfeln von Wasser zersetzt, und, nachdem im Laufe des weiteren Verdünnens der ursprünglich ausgeschiedene krystallinische Niederschlag wieder verschwunden war, wurde weiter abwechselnd mit Ammoniak und Wasser behandelt, bis ein beständiger, in Wasser unlöslicher, crêmefarbener, krystallinischer Niederschlag sich gebildet hatte. Das Gesamtvolumen der stark ammoniakalischen Flüssigkeit betrug nunmehr ca. 200 ccm. Es wurde sofort filtriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

[1]) W. La Coste u. F. Valeur, Ber. 20, 1822 (1887); J. Diamant, Mon. 16, 765 und 770 (1895); St. v. Niementowski, Ber. 38, 2047 (1905); Rozprawy W. M. P. Ak. Um. 45 A, 137 (1905).

Ausbeute: 2,1 g. Der Körper hat die Zusammensetzung eines Dibenzoylderivates mit 1 Mol. Krystallpyridin.

0,1739 g gaben 0,4590 g CO_2 und 0,0658 g H_2O.
0,1608 g gaben 11,3 ccm N bei 13° und 731,5 mm.
0,2016 g verloren bei 122° 0,0349 g Pyridin und gaben 0,4370 g CO_2 und 0,0570 g H_2O.

Berechnet für $C_{26}H_{16}O_5N_2 + C_5H_5N$:		Gefunden:
C	72,23	71,98 %
H	4,08	4,20 „
N	8,16	7,95 „
C_5H_5N	15,34	17,31 „ .

Berechnet für $C_{26}H_{16}O_5N_2$:		Gefunden:
C	71,56	71,49 %
H	3,67	3,79 „ .

Der neue Körper ist crêmefarben, krystallisiert in länglichen, rektangulären, sehr dünnen, mikroskopischen Täfelchen und ist in organischen Solventien sehr leicht, in Wasser schwer löslich. Während ganz langsamen Erhitzens beim Steigen der Temperatur von 117 auf 122° zeigt er, unter gleichzeitiger Abgabe des Pyridins, einen Farbenübergang durch Fleischrot zurück zu Crêmefarbe. Beim raschen Steigen der Temperatur bis auf 130° backt der Körper zusammen und behält dauernd die rötliche Färbung. Im Röhrchen erhitzt, erweicht er stark bei 160° und schmilzt bei ca. 205° zu einer roten Flüssigkeit. Durch Zerreiben im Mörser mit 20 prozent. Salzsäure verliert er das Krystallpyridin, nimmt Rosafarbe an und erweicht beim Schmelzen im Röhrchen wie die ursprüngliche Substanz bei 160°, schmilzt aber etwas niedriger, bei ca. 190°. Bereits in kaltem Eisessig ist er sehr leicht löslich; nach einigen Minuten scheidet eine solche kaltgesättigte Lösung eine aus mikroskopischen, sehr dünnen, rhomboedrischen Blättchen bestehende Krystallisation aus, welche (ohne vorhergehendes Erweichen bei 160°) gegen 190° sich rötet und bei 203—204° zu einer roten Flüssigkeit schmilzt. Auch in diesem Falle wurde offenbar das Krystallpyridin aus der Zusammensetzung der Molekel entfernt. Durch längeres Kochenlassen der Eisessiglösung wird ein intensiv roter Körper gebildet. Beim Kochen mit Kalilauge entweicht zuerst das Pyridin und im Verlaufe des weiteren Kochens wird die Verbindung unter Rückbildung des Trioxybenzonaphtyridins verseift.

Eine ganz merkwürdige Umwandlung erleidet die Substanz in kalter Benzollösung. Ähnlich wie in Eisessig ist sie auch in diesem Lösungsmittel sehr leicht löslich. Nach einigen Minuten scheiden sich aus solchen Lösungen mikroskopische Nädelchen aus, welche bedeutend heller als der ursprüngliche Körper gelblichweiß sind. Dieses Produkt schmilzt zu einer roten Flüssigkeit ohne vorhergehendes Erweichen bei 235° und ist in gewöhnlichen organischen Solventien, z. B. in Alkohol, Aceton oder Benzol, schwer löslich. Bei der Verbrennung gab es auf Dibenzoyl-trioxybenzonaphtyridin gut stimmende Zahlen.

0,1717 g (bei 120° getr.) gaben 0,4509 g CO_2 und 0,0593 g H_2O.
0,1443 g gaben 8,6 ccm N bei 15° und 730,5 mm.

Berechnet für $C_{26}H_{16}O_5N_2$:		Gefunden:
C	71,56	71,62 %
H	3,67	3,83 „
N	6,42	6,72 „ .

Durch Auflösen in Pyridin und Ausfällen mit Wasser wird diese höher schmelzende in die niedriger schmelzende, Krystallpyridin enthaltende Modifikation zurückverwandelt.

Es existieren demnach zwei ineinander überführbare Formen des Dibenzoyl-trioxybenzonaphtyridins, welche neben sehr charakteristischen Unterschieden in der Krystallform und den Löslichkeitsverhältnissen auch gemeinschaftliche Merkmale zeigen. Es wurde z. B. festgestellt, daß die höher schmelzende Modifikation genau wie die niedrigschmelzende beim längeren Kochenlassen in Eisessiglösung einen rot gefärbten Körper bildet. Diese Erscheinungen können durch Tautomerie des Trioxybenzonaphtyridins erklärt werden; eine nähere Diskussion muß aber bei dem gegenwärtigen Stande der Versuche unterbleiben.

4-Nitrobenzol-azo-trioxybenzonaphtyridin, $NO_2.C_6H_4.N{:}N.C_{12}H_7O_3N_2$.

In eine gekühlte Lösung von 1 g Trioxybenzonaphtyridin in 300 ccm Wasser und 4,7 g Kaliumhydroxyd wurde eine aus 0,75 g p-Nitranilin in 3,5 g konzentrierter Salzsäure und 40 g Wasser durch Zusatz der Lösung von 0,65 g (84 proz.) Kaliumnitrit in 20 ccm Wasser hergestellte Diazolösung portionsweise eingetragen, der ausgeschiedene rote Niederschlag abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, in ein Becherglas hinübergespült und

mit etwas Salzsäure versetzt, wodurch die rote Farbe des Körpers ins Gelbe überging. Nach dem Aufkochen wurde so viel Ammoniumacetat hinzugefügt, als zur Rückbildung der roten Farbe des Niederschlages notwendig war, worauf der Farbstoff auf dem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und zur Analyse aus ca. 200 ccm Eisessig umkrystallisiert wurde.

0,0947 g gaben 15,45 ccm N bei 22,5° und 734,5 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{11}O_5N_5$:	Gefunden:
N 18,50	17,72 %.

Der Farbstoff hat mikrokrystallinische Struktur, ist glänzend, gelb-bronzefarben, in verriebenem Zustande ziegelrot und schmilzt scharf bei 336° zu einer blutroten Flüssigkeit.[1]) Er ist in Wasser unlöslich, in Aceton und in Eisessig sehr schwer löslich; diese Lösungen sind je nach dem Sättigungsgrade gold- bis orangegelb. Beim raschen Erkalten der Eisessiglösung fällt er in gelben, scheinbar gallertartigen Flocken aus, die nach dem Abfiltrieren und Trocknen den den krystallinischen Körpern eigenen Glanz zeigen; bei langsamem Erkalten scheidet er sich am Boden des Gefäßes in mikrokrystallinem Zustande aus. Ähnlich ist das Verhalten des Farbstoffes gegen Nitrobenzol, in dem er in der Siedehitze leicht löslich ist; bei plötzlichem Erkalten scheidet sich eine gallertartig aussehende Masse ab, in der bald derbe, orangegelbe Kryställchen entstehen, die allmählich auf Kosten der verschwindenden Gallerte heranwachsen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orange; in verdünnten Säuren ist die Substanz unlöslich, ebenso in Ammoniak und Alkalilaugen, färbt sich jedoch mit diesen letzteren Medien intensiv rot, woraus geschlossen werden darf, daß sie dabei entsprechende, in Wasser unlösliche Salze bildet.

---

[1]) Als nach Abscheidung der Hauptmasse des Farbstoffes die verbleibende Mutterlauge mit Salzsäure angesäuert und mit Ammoniumacetat versetzt wurde, fiel eine weitere Menge des Farbstoffes aus, welche nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 330° schmolz und etwas dunkler gefärbt war als die Hauptpartie. Nachdem aber der Schmelzpunkt der homogenen Mischung beider Portionen in der Mitte, bei 333°, gefunden wurde, ist kein triftiger Grund vorhanden, an der Einheitlichkeit des Verkuppelungsproduktes zu zweifeln.

Sulfosäure des Trioxybenzonaphtyridins, $C_{12}H_7O_3N_2.SO_3H$.

Zur Sulfurierung wurde 1 g Trioxybenzonaphtyridin mit 20 g konzentrierter Schwefelsäure $1^1/_2$ Stunden lang auf 140 bis 142° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in 60 ccm Wasser eingetragen, aufgekocht, nach dem Erkalten auf dem Filter gesammelt und mit kleinen Mengen kalten Wassers gewaschen. Der Niederschlag wurde mittels 100 ccm Wasser in ein Becherglas übergespült, zur Auflösung mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt, filtriert, aufgekocht und heiß mit wenig Salzsäure von neuem ausgefällt. Der mit kaltem Wasser auf dem Filter ausgewaschene Niederschlag enthält nach dem Trocknen an der Luft 4 Mol. Krystallwasser.

0,1527 g verloren bei 120° 0,0285 g H_2O.
0,2010 g gaben 0,1302 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{12}H_9O_6N_2S + 4H_2O$:		Gefunden:
H_2O	18,93	18,66 %
S	8,89	8,42 „ .

Die Sulfosäure des Trioxybenzonaphtyridins krystallisiert in gold- bis braungelben Säulchen, die sich zu Büscheln oder besenartig gruppierten Aggregaten vereinigen. Ohne eigentlichen Schmelzpunkt zu zeigen, verkohlt die Substanz zwischen 350—390°. Sie ist in Wasser löslich, bedeutend schwerer in Alkohol, Aceton und Eisessig, dagegen sehr leicht in Ammoniak und alkalischen Laugen. Mit Eisenchlorid geben verdünnte wäßrige Lösungen dunkle Färbungen, konzentrierte Lösungen dunkle Niederschläge, die in Salzsäure löslich sind. Die Verbindung färbt Wolle dauernd gelb. Mit konzentrierter Salzsäure gibt sie ein Chlorhydrat, welches durch viel Wasser wieder in seine Bestandteile zerlegt wird.

III. Abschnitt.

A. Aufspaltung des Trioxybenzonaphtyridins mittels Salzsäure.

4-Oxychinaldin.

Das Trioxybenzonaphtyridin erleidet, im zugeschmolzenen Rohr mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,1 auf 200° erhitzt, keine Veränderung; steigert man aber die Temperatur bis auf 245°,

so erfolgt quantitativ die Aufspaltung zum 4-Oxychinaldin. Zu diesem Behufe wurde 1 g Trioxybenzonaphtyridin mit 8 g Salzsäure (spez. Gew. 1,1) in einer mit Kohlensäure gefüllten Röhre eingeschmolzen und $1^1/_4$ Stunde lang auf 245° erhitzt. Nach dem Erkalten herrschte im Rohre starker Druck. Es wurde zur Entfernung von etwas verkohlter Substanz abfiltriert und zur Trockne verdampft. Der zerriebene Rückstand wurde zur Entfernung des Salmiaks zweimal mit je 30 ccm Alkohol ausgezogen, die alkoholischen Auszüge zur Trockne abdestilliert, der feste Rückstand in 20 ccm Wasser gelöst und mit einer siedenden Lösung von 2 g Natriumacetat in 10 ccm Wasser versetzt. Nun wurde von ausgeschiedenen Flocken abfiltriert, auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingeengt und zur Krystallisation hingestellt. Die ausgeschiedenen Nadeln des Oxychinaldins wurden, mit zwei weiteren Krystallisationen vereinigt, durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Das so erhaltene rein weiße Präparat zeigte den Schmp. 229 bis 230°.

0,6032 g verloren bei 110° 0,1517 g H_2O.
0,1986 g (bei 110° getr.) gaben 0,5452 g CO_2 und 0,1022 g H_2O.
0,1387 g (bei 110° getr.) gaben 11,4 ccm N bei 15° und 735 mm.

Berechnet für $C_{10}H_9ON + 3H_2O$:		Gefunden:
H_2O	25,35	25,15 %

Berechnet für $C_{10}H_9ON$:		Gefunden:
C	75,47	74,87 %
H	5,66	5,71 „
N	8,80	9,25 „ .

Die Richtigkeit der Konstitutionsauffassung unseres Aufspaltungsproduktes konnten wir dank dem glücklichen Zufall, daß in der Sammlung des einen von uns aus früheren Arbeiten über Synthesen der Chinolinderivate[1]) das 4-Oxychinaldin vorhanden war, durch unmittelbaren Vergleich der beiden Präparate genau prüfen. Mit Ausnahme des Unterschiedes im Krystallwassergehalte, welchen wir in unserem neuen Körper auf 3 Moleküle feststellten, während in der sehr ausgedehnten

[1]) St. v. Niementowski, Ber. 27, 1400 (1894); Rozprawy W. M. P. Ak. Um. 28, 31 (1894).

Literatur dieser Verbindung[1]) immer von 2 Mol. Krystallwasser die Rede ist, fanden wir in allen übrigen Eigenschaften vollkommene Übereinstimmung, und bei der Schmelzpunktbestimmung der Mischung beider Präparate wurde keine Erniedrigung beobachtet; sie schmolzen, wie erwartet, scharf bei 230°.

B. Oxydation des Trioxybenzonaphtyridins mit Kaliumpermanganat.

Imid der 4-Oxychinolin-2,3-dicarbonsäure.

Eine Mischung ans 1 g Trioxybenzonaphtyridin und 1,5 g Kaliumpermanganat wurde vorsichtig und leicht im Mörser 10 Minuten lang verrieben. Die gelbe Farbe des Ausgangsmaterials ging dabei in Gelbgrün über. Die Mischung wurde sodann mittels $^1/_4$ Liter Wasser in einen Kolben hinübergespült, aufgekocht und filtriert. In das stark fluoreszierende gelbe Filtrat wurde sofort Kohlensäure eingeleitet, während der Manganoxydhydratniederschlag von neuem mit 200 ccm kochenden Wassers ausgelaugt und dieses Waschwasser mit der Hauptmasse des Filtrates vereinigt wurde. Das Einleiten der Kohlensäure dauerte so lange, als eine weitere Zunahme des sich ausscheidenden gelben, krystallinischen Niederschlages noch zu bemerken war. Letzterer wurde abfiltriert und getrocknet; er wog 0,27 g. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert und auf etwa 100 ccm eingeengt, was zur Abscheidung einer zweiten, minder reinen Fraktion des Imids führte, welche, heiß filtriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet, 0,3 g wog. Die Mutterlauge wurde weiter bis auf etwa 30 ccm eingeengt; bereits in der Hitze krystallisierte eine dritte, aus gelben Nadeln vom Gewicht 0,23 g bestehende Fraktion. Sie war aber keineswegs identisch mit den beiden vorhergehenden, sondern enthielt das Monoamid der Oxyacridinsäure, welches einerseits durch Hydrolyse des Imids, andererseits durch einen

[1]) L. Knorr, Ber. 16, 2595 (1883); 17, 540 (1884); 20, 1397 (1887); Ann. Chem. 236, 69 (1886); L. Knorr u. O. Antrick, Ber. 17, 2870 (1884); M. Conrad u. L. Limpach, Ber. 20, 944, 948 (1887); 21, 1965 (1888); M. Conrad u. Fr. Eckhardt, Ber. 22, 73 (1889); R. Camps, Ber. 32, 3230 (1899); O. Starck, Ber. 40, 3481 (1907); G. Heller, Chem. Ztg. 40, 905 (1916).

zweiten, von der Bildung des Imids unabhängigen Verlauf der Oxydation des Trioxybenzonaphtyridins entstanden sein konnte. Zu der Erkenntnis, daß das Monoamid der Oxyacridinsäure vorliegt, führte uns die Beobachtung eines charakteristischen, bei 200° liegenden Übergangspunktes (gewisse Erweichung der Substanz verbunden mit stürmischer Entwicklung von Kohlensäure), der Schmelzpunkt bei 282—283°, welcher bereits dem Amid der Kynurensäure zukommt, und die quantitative Bestimmung des Gewichtsverlustes von Krystallwasser und Kohlensäure bei 200°; die bei dieser Bestimmung gefundenen Zahlen werden in einer Zusammenstellung auf S. 219 mitgeteilt. Die Abscheidung des Imids aus den alkalischen, bei der Oxydation resultierenden Lösungen wurde deswegen in zwei Fraktionen vorgenommen, weil dadurch in der ersten, durch Kohlensäure bewirkten Fällung ein sehr reines, von jedweder Beimischung des Amids der Oxyacridinsäure, welches aus alkalischen Lösungen durch so schwache Säuren wie Kohlensäure nicht ausgefällt wird, freies Material gewonnen werden konnte. Die weitere Reinigung des Imids, z. B. zur Analyse, kann nur durch Auflösen der Substanz in größeren Mengen kalten Wassers unter Zusatz von etwas Ammoniak, z. B. auf 0,27 g Imid 150 ccm Wasser und 4 Tropfen Ammoniak, und nachheriges Ausfällen mit Kohlensäure zweckmäßig durchgeführt werden.

0,1798 g gaben 0,4032 g CO_2 und 0,0512 g H_2O.
0,1440 g gaben 16,8 ccm N bei 23,4° und 734,5 mm.

Berechnet für $C_{11}H_8O_3N_2$:		Gefunden:
C	61,68	61,16 %
H	2,80	3,16 „
N	13,08	12,61 „ .

Das Imid krystallisiert in mikroskopischen, goldgelben Blättchen, welche zu Rosetten oder viergliedrigen, kreuzförmigen Sternchen sich vereinigen. Es schmilzt unter Aufschäumen bei 379°. In Wasser und neutralen organischen Solventien ist es praktisch unlöslich; in Eisessig löst es sich sehr schwer, bedeutend schwerer als das Trioxybenzonaphtyridin. In Salzsäure von spez. Gewicht 1,1 ist es äußerst wenig löslich, in verdünnterer Säure praktisch unlöslich. Von sehr verdünnten Alkalilaugen und von Ammoniak wird es mit starker, bläulicher Fluorescenz aufgenommen, welche im Laufe von 24 Stunden

infolge der Umwandlung des Imids zum Amid der 4-Oxychinolin-2,3-dicarbonsäure verschwindet. Wird das Imid mit Salzsäure von spez. Gewicht 1,1 im zugeschmolzenen Rohr rasch auf 240° erhitzt, so spaltet es sich zum Kynurensäureamid auf.

Das Imid kann aus dem Amid der 4-Oxychinolin-2,3-dicarbonsäure durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure dargestellt werden.

3-Amid der 4-Oxychinolin-2,3-dicarbonsäure.

Wie bereits oben angedeutet wurde, kann durch hydrolytische Aufspaltung des Imids oder durch Oxydation des Trioxybenzonaphtyridins in schwach alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat das 3-Amid der 4-Oxychinolin-2,3-dicarbonsäure oder das Monoamid der Oxyacridinsäure dargestellt werden. Als Nebenprodukt bildet es sich auch bei der trocken eingeleiteten, in fast neutraler Lösung zu Ende geführten Oxydation des Trioxybenzonaphtyridins mit Kaliumpermanganat, bei der das Imid als Hauptprodukt auftritt.

Zur Überführung des Imids in das Amid wurden 0,3 g Imid in etwa 200 ccm Wasser und einigen Tropfen Ammoniak gelöst, filtriert und 24 Stunden ruhig stehen gelassen. Nachdem die Fluorescenz verschwunden, wurde mit Salzsäure schwach angesäuert — wodurch im Laufe von 2 Minuten minimale Abscheidung eines flockigen Niederschlages, der schnell abfitriert wurde, erfolgte — und das Filtrat weiter mit mehr Salzsäure versetzt. Bald begann die Bildung eines weißen, krystallinischen Niederschlages, welcher nach 2 Stunden auf dem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet wurde; er wog 0,23 g. Die Substanz enthielt kein Krystallwasser.

Zur Darstellung des Amids direkt aus Trioxybenzonaphtyridin wurden 0,5 g dieser Verbindung in 30 ccm 0,1 n-Kalilauge heiß gelöst, mit 120 ccm Wasser verdünnt und nach dem Erkalten tropfenweise unter fortwährendem Turbinieren im Laufe von 2 Stunden mit einer aus 0,75 g Kaliumpermanganat in 50 ccm Wasser bereiteten Lösung versetzt. Hierauf wurde aufgekocht, filtriert, der Manganoxydhydratniederschlag mit 100 ccm siedenden Wassers erschöpft, das hier gewonnene Wasch-

wasser auf 10 ccm eingeengt und mit dem Hauptfiltrate vereinigt. Die Flüssigkeit wurde mit Salzsäure schwach angesäuert, nach 5 Minuten von kleinen Mengen einer flockigen Abscheidung filtriert und hierauf mit einer größeren Menge Salzsäure versetzt. Nach 24 Stunden wurde der blaßgelbe, krystallinische Niederschlag des Amids abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet; er wog 0,38 g. Bereits dieses Rohprodukt wurde mit günstigem Ergebnis auf seine Identität mit auf anderen Wegen dargestelltem Amid durch Bestimmung des Kohlensäureverlustes beim Erhitzen auf 200° kontrolliert. Eine weitgehende Reinigung des hier gewonnenen Amids der Oxyacridinsäure ist durch fraktionierte Fällung seiner ammoniakalischen Lösung durch Salzsäure durchführbar. Dieses Präparat war ebenfalls krystallwasserfrei; wie dagegen bereits anläßlich der Beschreibung des Imids der Oxyacridinsäure angedeutet wurde, enthielt jenes Amid, welches dort aus stark konzentrierten Mutterlaugen in derben, gelblichen Nadeln krystallisierte, 1 Molekül Krystallwasser. Der Gewichtsverlust wird auf S. 219 angegeben.

0,1801 g gaben 0,3701 g CO_2 und 0,0610 g H_2O.
0,1521 g gaben 16,8 ccm N bei 23,4° und 734,5 mm.

Berechnet für $C_{11}H_8O_4N_2$:		Gefunden:
C	56,90	56,04 %
H	3,44	3,76 „
N	12,07	11,42 „ .

Das Amid der Oxychinolindicarbonsäure krystallisiert wasserfrei in sehr in die Länge gezogenen Lamellen, krystallwasserhaltig in dicklichen, strahlig von einem Zentrum ausgehenden Nadeln. Beim Erhitzen im Röhrchen verliert es bei 200° Kohlensäure, was bei sehr reinen Substanzproben an minimalen Verschiebungen der Lage der Partikelchen, bei etwas verunreinigten Substanzproben am Erweichen und schwachem Schäumen des Materials kaum zu erkennen ist. Das Amid der Oxychinolindicarbonsäure geht dabei in das Kynurensäureamid über, welches bei weiterem Erhitzen bei 283° schmilzt. Es ist in Wasser, Alkohol und Aceton schwer löslich, etwas leichter löslich in Eisessig; kocht man letztere Lösung längere Zeit, so wird es unter Verlust von Kohlensäure ebenfalls in das Kynurensäureamid übergeführt. Es besitzt stark saure

Eigenschaften, ist leicht löslich in Ammoniak und Alkalilaugen, unlöslich in verdünnten Mineralsäuren.

Durch konzentrierte Schwefelsäure kann es unter Abspaltung einer Molekel Wasser und Schließung des fünfgliedrigen Ringes zum Imid der Oxyacridinsäure kondensiert werden. Zu diesem Behufe wurde 1 Teil Amid mit 20 Teilen konzentrierter Schwefelsäure $3^1/_2$ Stunden lang bei langsamer Temperatursteigerung von 100 auf 130° erhitzt. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde in 100 Teile Wasser eingetragen, der ausgeschiedene gelbe Niederschlag abfiltriert, mit Wasser und nachher mit 100 Teilen 50 prozent. Essigsäure ausgewaschen, hierauf in 50 Teilen Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak gelöst und aus dieser Lösung mit Kohlensäure ausgefällt. Die so dargestellte Substanz besitzt krystallinisches Gefüge, zeichnet sich durch starken Glanz, scharfen Schmelzpunkt bei 379° aus und besitzt auch alle anderen Eigenschaften des reinen Imids der Oxyacridinsäure.

Wahrscheinlich wirkt Phosphorpentachlorid auf das Amid der Oxyacridinsäure in demselben Sinne. Es resultiert ein in alkalischen Lösungen intensiv fluorescierender Körper, dessen Fluorescenz nach einigem Stehen verschwindet; wir haben es hier also mit dem Imid selbst oder einem Chlorderivat desselben zu tun.

Kynurensäureamid.

Das Monoamid der Oxyacridinsäure geht bei 200° unter Verlust von Kohlensäure in das Amid der 4-Oxychinolin-3-carbonsäure (Kynurensäureamid) über. Diese Umwandlung wurde durch Bestimmung der Gewichtsverluste sowohl an dem krystallwasserhaltigen als auch an dem krystallwasserfreien Präparat kontrolliert. Zu diesem Zweck wurde das Amid in trockenem Luftstrom im Rohr erhitzt, das entweichende Wasser im Chlorcalciumrohr und die entstehende Kohlensäure im Kaliapparat absorbiert.

0,1362 g (wasserhaltig) gaben 0,0113 g H_2O und 0,0227 g CO_2.
0,0107 g (wasserfrei) gaben 0,00203 g CO_2.
0,1029 g (wasserfrei) gaben 0,0203 g CO_2.

Berechnet für $C_{11}H_8O_4N_2 + H_2O$:		Gefunden:
H_2O	7,20	8,29 %.

Berechnet für $C_{11}H_8O_4N_2$:		Gefunden:		
CO_2	18,96	18,17	18,96	19,72 %.

Das Amid der Kynurensäure wurde auch durch Kochenlassen der eisessigsauren Lösung des Amids der Oxyacridinsäure dargestellt: 0,9 g rohen Amids wurden mit 50 g Eisessig 2 Stunden lang gekocht, wobei besonders im Anfang deutliches Schäumen durch Entwicklung von Kohlensäure bemerkbar war; gleichzeitig ging das Amid allmählich in Lösung. Im Laufe von 24 Stunden krystallisierten aus dieser Lösung lebhaft glänzende, oktaederähnliche Krystalle, welche mechanisch von geringen Mengen schlammartiger Verunreinigung (wahrscheinlich Imid) getrennt und zur Analyse durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt wurden. Diejenigen Partien des Materials, welche aus Eisessig umkrystallisiert wurden, enthielten 1 Molekül Krystalleisessig (Sbst. I); solche, die durch Umkrystallisieren aus großen Mengen Wasser, sodann aus verdünnter Salzsäure und schließlich aus 40 prozent. Essigsäure gereinigt wurden, enthielten 1 Molekül Krystallwasser (Sbst. II).

0,2595 g Sbst. I verloren bei 125° 0,0677 g $C_2H_4O_2$ und gaben bei der Verbrennung 0,4482 g CO_2 und 0,0765 g H_2O.

0,2006 g Sbst. II verloren bei 130° 0,0319 g H_2O und gaben bei der Verbrennung 0,3956 g CO_2 und 0,0695 g H_2O.

0,1806 g Sbst. II verloren bei 130° 0,0291 g H_2O und gaben bei der Verbrennung 19,6 ccm N bei 15° und 722 mm.

Berechnet für $C_{10}H_8O_2N_2 + C_2H_4O_2$:		Gefunden:
$C_2H_4O_2$	24,19	26,09 %.

Berechnet für $C_{10}H_8O_2N_2 + H_2O$:		Gefunden:	
H_2O	16,07	15,90	16,11 %.

Berechnet für $C_{10}H_8O_2N_2$:		Gefunden:	
C	63,83	63,73	63,95 %
H	4,25	4,43	4,57 „
N	14,89	14,31	— „.

Das Kynurensäureamid krystallisiert aus Eisessig in lebhaft glänzenden, ausgezeichnet ausgebildeten, den regulären Oktaedern ähnlichen Formen, aus Wasser oder verdünnten Säuren in sehr feinen Nadeln, die sich zu weißen, filzartigen Massen zusammenballen, aus sehr verdünnten Ammoniaklösungen in losen, weißen Nadeln. Es schmilzt unter teilweiser, schwacher Zersetzung bei 283°. Es ist in Wasser, Alkohol und Aceton schwer, in Eisessig etwas leichter löslich.

Kynurensäure.

Das Amid der 4-Oxychinolin-3-carbonsäure wurde auf drei verschiedenen Wegen in Kynurensäure übergeführt, nämlich: durch Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr, durch längeres Kochenlassen mit Salzsäure unter Rückfluß und durch Einwirkung von Nitriten auf saure Lösungen des Amids. Angesichts der geringen Beständigkeit der Kynurensäure wegen der leicht erfolgenden Abspaltung von Kohlensäure ist die Isolierung der Kynurensäure nach dem ersten Verfahren am schwierigsten. Bei unbedeutender Verlängerung der Erhitzungsdauer des Rohres oder Steigerung der Temperatur über das zulässige Maximum von 142° entsteht an Stelle der Kynurensäure das 4-Oxychinolin oder Kynurin. Der Versuch gelingt gewöhnlich, falls in ein Rohr von etwa 25 ccm Inhalt 0,1 g Amid mit 14 Tropfen konzentrierter Salzsäure und 8 Tropfen Wasser eingeschmolzen und 3 Stunden lang auf 142° erhitzt werden. Der Inhalt des Rohres gibt nach dem Verdünnen mit Wasser Nadeln, welche, aus 40 prozent. Essigsäure umkrystallisiert, scharf bei 263—264° unter starkem Aufschäumen schmelzen.

Bedeutend sicherer gelangt man zur Kynurensäure durch Verseifung des Amids unter gewöhnlichem Luftdruck: z. B. werden 0,1 g Amid mit 15 g Salzsäure vom spez. Gewicht 1,1 unter Rückfluß 5 Stunden lang gekocht. Die Flüssigkeit wird sodann auf etwa 5 ccm eingedampft, mit Wasser auf das ursprüngliche Volumen verdünnt, die ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, in 5 ccm Wasser unter Zusatz von 2 Tropfen Ammoniak suspendiert, von Ungelöstem abfiltriert, das Filtrat aufgekocht und mit 1 g Eisessig versetzt. Im Laufe des Erkaltens krystallisiert Kynurensäure aus in lebhaft silberglänzenden Nadeln.

Die Kynurensäure wurde auch dargestellt durch Auflösen des Amids in viel überschüssiger kalter Schwefelsäure und Versetzen dieser Lösung mit kleinen Kryställchen von Natrium- oder Kaliumnitrit. Das Reaktionsprodukt wurde ins Wasser gegossen, die ausgeschiedenen Nadeln auf dem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und in gleicher Weise, wie oben

angegeben, durch Überführen in das Ammoniumsalz und Ausfällen mit Essigsäure gereinigt.

Die von uns nach obigen Verfahren mehrmals dargestellte Kynurensäure besaß sämtliche für diese Verbindung in der Literatur angegebene Eigenschaften.

Kynurin.

Durch Abspaltung von Kohlensäure aus der Kynurensäure, gleichwie aus dem Kynurensäureamid, dem Amid der Oxyacridinsäure, entsteht Kynurin. Es wurde z. B. das Amid mit Salzsäure vom spez. Gewicht 1,1 auf 200° 3 Stunden lang im Rohr erhitzt. Das Rohr öffnete sich unter Druck infolge der gebildeten Kohlensäure. Der Inhalt wurde zur Trockne gebracht, in Wasser gelöst, filtriert und in der Hitze mit Natriumcarbonat so weit neutralisiert, daß beim Einengen der Flüssigkeit auf Zusatz weiterer Sodalösung kein Ammoniakgeruch mehr zu bemerken war. Die Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Aceton ausgezogen. Nach Abdestillieren des Acetons wurde der Rückstand aus kleinen Mengen Alkohol umkrystallisiert. Das Kynurin schied sich in weißen Nadeln vom Schmp. 200—201° aus und gab mit Eisenchlorid in wäßriger Lösung eine blutrote Färbung.

Kynursäure.

In eine heiße wäßrige Lösung von 2 g Trioxybenzonaphtyridin in 120 ccm 0,1 n-Kalilauge und 180 ccm Wasser wurde unter fortwährendem Turbinieren eine Lösung von 12 g Kaliumpermanganat in 200 ccm Wasser eingetropft. Hierauf wurde $^3/_4$ Stunden lang gekocht, unverbrauchtes Permanganat mit einigen Tropfen Alkohol entfernt und filtriert. Der Mangansuperoxydhydrat-Niederschlag wurde mit $^1/_2$ Liter Wasser ausgekocht, das Filtrat mit dem Hauptfiltrat vereinigt und zusammen auf etwa 300 ccm eingeengt. Nach Ansäuern mit 5 g Eisessig wurde durch eine Lösung von 4 g Bleiacetat in 30 ccm Wasser das Bleisalz ausgefällt, nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen, mittels 150 ccm Wasser in einen Kolben übergespült und in der Hitze mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Sodann wurde vom Schwefelblei

heiß filtriert, das gelbe Filtrat rasch auf ein Volumen von 70 ccm eingeengt und abgekühlt. Der ausgeschiedene Niederschlag (0,52 g) wurde durch Auflösen in siedendem Wasser und nachheriges Hinzufügen von Salzsäure gereinigt; er krystallisierte beim Erkalten in glänzenden Nadeln, welche, auf dem Filter gesammelt, mit kleinen Mengen Wasser ausgewaschen und getrocknet, beim langsamen Erhitzen unter plötzlichem Aufschäumen bei 206° schmolzen.

0,1646 g verloren bei 130° 0,0135 g H_2O und gaben 0,2873 g CO_2 und 0,0478 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_7O_5N + H_2O$:		Gefunden:
H_2O	7,92	8,20 %
Berechnet für $C_9H_7O_5N$:		Gefunden:
C	51,67	51,86 %
H	3,34	3,51 „ .

Die Zusammensetzung der so von uns dargestellten Verbindung entsprach demnach der der Oxalylanthranilsäure. Mit dieser Auffassung stand auch die Überführung der Verbindung in Anthranilsäure und schließlich in Anilin im Einklang. Als nämlich bei den ersten Versuchen zur Reinigung die Substanz etwas länger mit Salzsäure gekocht und die Lösung eingedampft wurde, wurden weiße, bei 191° schmelzende Nadeln erhalten, welche durch unmittelbaren Vergleich mit auf anderem Wege dargestellter Substanz als chlorwasserstoffsaures Salz der Anthranilsäure erkannt wurden. Dieses wurde endlich noch einerseits durch Destillieren mit Kalk in Anilin, andererseits mittels Natriumacetat in freie Anthranilsäure übergeführt. Indessen ließen uns bezüglich der Richtigkeit der Auffassung unserer Verbindung als Oxalylanthranilsäure die zahlreichen sich widerstreitenden Angaben der Literatur im Zweifel.

Die Säure wurde zum ersten Male von P. Friedländer und H. Ostermaier[1]) durch Oxydation des Carbostyrils in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat neben Isatin erhalten und als Carbostyrilsäure bezeichnet. Sie gaben als Schmelzp. 200° unter Aufschäumen und vollständiger Zersetzung an.

Bald nachher beschrieben den Körper in gleicher Weise L. Hoffmann und W. Königs[2]), welche ihn durch Oxydation

[1]) Ber. 15, 332 (1882). [2]) Ber. 16, 734 (1883).

des Acetyltetrahydrochinolins mit Kaliumpermanganat in der Kälte erhielten.

Gleichzeitig oxydierte M. Kretschy[1]) die Kynurensäure und das Kynurin mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung und erhielt dabei eine Verbindung, die er Kynursäure benannte, und die er anfänglich als verschieden von der Carbostyrilsäure ansah, jedoch bereits in der nächstfolgenden Abhandlung als damit identisch erklärte. M. Kretschy hat die Kynursäure sehr ausführlich charakterisiert; er verglich sie mit einem aus Anthranilsäure und Oxalsäure synthetisch dargestelltem Präparate, gab als Schmelzpunkt mit Aufschäumen und Bildung eines minimalen Sublimates 188—189° an und als charakteristische Farbenreaktion die schwach karminrote Färbung, welche beim Versetzen der verdünnten wäßrigen Lösung der Säure mit Eisenchlorid auftritt.

Zwei Jahre später erhielten die Oxalylanthranilsäure Ad. Claus und Fr. Collischonn[2]) beim Oxydieren des 4-Bromchinolins mit Kaliumpermanganat neben der Bromchinolinsäure und gaben für die erstere Verbindung den Schmelzpunkt mit Aufschäumen zu 210° an.

Endlich befaßte sich S. Gärtner[3]) mit einem Phenylhydrazinderivate der von dem einen von uns und von B. Orrechowski[4]) dargestellten Trichloräthylidenanthranilsäure, aus welchem durch Oxydation in schwach alkalischer Lösung die Oxalylanthranilsäure dargestellt wurde. Den Schmelzpunkt der Säure bestimmte S. Gärtner zu 210° unter stürmischer Zersetzung.

Die Angaben des Schmelzpunktes der Oxalylanthranilsäure, einer überaus einfachen Verbindung und wenigstens gegenwärtig, wo die Anthranilsäure ein Zwischenprodukt der chemischen Großindustrie ist, auch eines der am leichtesten zugänglichen Körper, erstrecken sich somit auf ein Intervall der Temperatur von 188—210°. Nachdem auch die von M. Kretschy angegebene Farbenreaktion mit Eisenchlorid an unserem Präparat nur schwach hervortrat, schien uns ein unmittelbarer

[1]) Mon. 4, 156 (1883); 5, 16 (1884).
[2]) Ber. 19, 2767 (1886). [3]) Ann. Chem. 332, 241 (1904).
[4]) St. v. Niementowski und B. Orrechowski, Ber. 28, 2812 1895); Rozprawy W. M. P. Ak. Um. 30, 222 (1895).

Vergleich mit aus Oxalsäure und Anthranilsäure synthetisiertem Produkt unbedingt notwendig; dabei wurde die völlige Übereinstimmung aller Eigenschaften der beiden auf verschiedenen Wegen dargestellten Körper festgestellt.

Durch Einwirkung größerer Mengen Kaliumpermanganat auf alkalische Lösungen des Trioxybenzonaphtyridins wird also der ganze Naphtyridinkomplex verbrannt. Die Reaktion verläuft mithin in gleichem Sinne, wie dies bereits aus zahlreichen an verschiedenen heterocyklischen Verbindungen beobachteten Beispielen vorauszusehen war: Die stickstoffhaltigen Ringe fallen der oxydativen Aufspaltung unter Bildung von Derivaten der Anthranilsäure anheim. Außer den bereits angeführten Beispielen der Bildung der Oxalylanthranilsäure aus verschiedenen Chinolinderivaten erwähnen wir hier noch auf Grund älterer Literaturangaben die Bildung der Acetylanthranilsäure aus Methylketol[1]) und aus Chinaldin[2]), der Benzoylanthranilsäure aus 2-Phenylchinolin[3]) und der Äthyloxalylanthranilsäure aus dem Indoxylsäureester.[4])

IV. Abschnitt.

4-Oxy-3-bromchinolin-2-carbonsäure.

Die Einwirkung von Kaliumhypobromit auf das 3-Amid der 4-Oxychinolin-2,3-dicarbonsäure ergab bei anormalem Verlauf der Reaktion an Stelle der erwarteten 4-Oxy-3-aminochinolin-2-carbonsäure eine bromhaltige Verbindung, die 4-Oxy-3-bromchinolin-2-carbonsäure (4-Oxy-3-bromchinaldinsäure).

Eine Lösung von 1,2 g Brom und 2,4 g Kaliumhydroxyd in 75 ccm Wasser wurde portionsweise unter energischem Rühren auf 1,8 g Amid gegossen. Die Flüssigkeit wurde eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, die klare, heiße Lösung mit Salzsäure versetzt und der ausgeschiedene, aus gelben Nadeln bestehende Niederschlag aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Die Mutterlaugen dieser Krystallisation gaben beim Ansäuern

[1]) O. R. Jackson, Ber. 14, 885 (1881).
[2]) O. Doebner u. W. v. Miller, Ber. 15, 3077 (1882).
[3]) Dieselben, Ber. 19, 1196 (1886).
[4]) Ad. Baeyer, Ber. 15, 778 (1882).

mit Salzsäure weitere Ausscheidungen sehr reiner Substanz. Die Ausbeute betrug 96% der Theorie.

0,1052 g verloren bei 200° 0,0077 g H_2O und 0,0158 g CO_2.
0,1478 g gaben 6,7 ccm N bei 16° und 725 mm.

Berechnet für $C_{10}H_6O_3NBr + H_2O$:		Gefunden:
H_2O	6,29	7,32 %
CO_2	15,38	15,02 „
N	4,87	4,90 „ .

4-Oxy-3-bromchinolin-2-carbonsäure ist mäßig löslich in Wasser, Aceton und Eisessig, sehr leicht in Alkohol, sehr schwer in Benzol. Die Säure krystallisiert aus heißem Wasser in gelblichweißen, glänzenden Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, welches bei ca. 120° entweicht; höher erhitzt, verliert sie bei 200° Kohlensäure und schmilzt bereits als rohes Bromkynurin bei 265°. Der charakteristische Übergangspunkt von 200°, bei welchem dieser Körper Kohlensäure verliert, liegt gerade so hoch, als der analoge Übergangspunkt des 3-Amids der 4-Oxychinolin-2,3-dicarbonsäure. Diese eigentümliche Beziehung könnte man folgendermaßen präzisieren: Die Haftfestigkeit des Carboxyls im Pyridinkerne wird durch die in der ortho-Stellung befindliche Carbamidgruppe oder das Bromatom in gleichem Maße beeinflußt.

4-Oxy-3-bromchinolin.

Zur Darstellung des 4-Oxy-3-bromchinolins wurde die oben beschriebene 4-Oxy-3-bromchinaldinsäure eine Stunde lang zur völligen Abspaltung der Kohlensäure auf 200° erhitzt und die zurückbleibende Masse des rohen Bromkynurins zur Analyse viermal aus Eisessig umkrystallisiert.

0,1987 g gaben 0,1619 g AgBr.

Berechnet für C_9H_6ONBr:		Gefunden:
Br	35,71	34,67 % .

Das 4-Oxy-3-bromchinolin krystallisiert in crêmefarbenen Blättchen von rektangulärem Habitus, die sich zu kugeligen Aggregaten vereinigen. Es schmilzt bei 282° und ist in Eisessig sehr leicht löslich, in Alkohol und Aceton leicht, in Wasser aber sehr schwer löslich. Seine wäßrige Lösung färbt sich

in der Hitze mit Eisenchlorid gelblichrot. In Alkalien ist es leicht löslich, schwer dagegen in Ammoniak. Mit Salzsäure bildet es ein Chlorhydrat, welches durch Wasser in seine Bestandteile zerfällt.

Dieselbe Verbindung wurde auch durch Einwirkung von Kaliumhypobromit auf Kynurensäureamid dargestellt.

Lwów, Techn. Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie.

Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile;

von

O. Hesse.

(Fünfzehnte Mitteilung.)

Evernia furfuracea (L.) olivetorina Zopf.

Die in diesem Journal [2] **83**, 47 (1911) angedeutete Untersuchung dieser Evernie lege ich im folgenden nieder. Die hierzu dienende Flechte (ca. 800 g) verdanke ich Herrn John, Stuttgart, der sie in Höhen von 1900—2000 m auf Arven am Cavloccio-See (Oberengadin) und bei Cresta (Graubünden) sammelte. Diese Flechte wurde ohne vorherige Zerkleinerung in bekannter Weise mit Äther extrahiert und die nunmehrige Ätherlösung durch Destillation auf ein geringes Volumen gebracht, wobei sich das vorhandene Atranorin in der Hauptsache abschied. Die von dieser Abscheidung getrennte Lösung wurde sodann mit so viel Äther verdünnt, daß sie mit einer mäßig verdünnten wäßrigen Lösung von Kaliumbicarbonat gut durchgeschüttelt werden konnte. Bei dieser Behandlung bildete sich zwischen der Äther- und Kaliumbicarbonatlösung eine dunkelbraune Schicht, welche nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte, während sich aus der Kaliumbicarbonatlösung eine reichliche Krystallisation abschied. Beide Krystallisationen wurden zusammen aus wenig heißem Wasser umgelöst, die

erhaltene Krystallisation nochmals in wenig heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle gelöst und so blendendweiße Krystalle von olivetorsaurem Kalium, $C_{21}H_{25}O_7K$[1]), erhalten, aus welchem die Olivetorsäure, $C_{21}H_{26}O_7$, in bekannter Weise abgeschieden wurde. Die früheren Angaben über die Eigenschaften dieser Säure habe ich durch die folgenden zu ergänzen.

Verhalten der Olivetorsäure zu Essigsäureanhydrid.

Rave[2]) erhielt bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Olivetorsäure schöne Krystalle vom Schmp. 148° in sehr geringer Menge, die wohl unveränderte Säure waren, obgleich Rave hervorhebt, daß diese Krystalle durch Chlorkalklösung nicht gefärbt wurden. Da bei der Wiederholung dieses Versuches jedesmal andere Produkte erhalten wurden, so gab Rave seine bezüglichen Versuche auf.

Wird die Säure mit dem gleichen Gewicht entwässertem, geschmolzenem Natriumacetat und dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid vermischt, so erwärmt sich nach kurzer Zeit die Mischung und quillt etwas auf. Die Masse wurde noch 2 Stunden lang auf 80—90° erhitzt, dann Wasser hinzugegeben und das Ganze bei 40° auf einem Uhrglase verdunsten gelassen. Sodann wurde der Rückstand mit Wasser, hierauf mit Äther behandelt. Die Ätherlösung wurde nach dem Waschen mit kleinen Mengen Wasser verdunstet, wobei ein farbloser Firnis zurückblieb, der beim schwachen Erwärmen flüssig wurde und selbst nach monatelangem Stehen keinerlei Krystallbildung zeigte. Seine Lösung in wenig Aceton rötete blaues Lackmuspapier und aus seiner Azidität ergab sich ein Molekulargewicht desselben von etwa 700. Es wurde nun die Lösung in Aceton genau mit Ammoniak neutralisiert, die Lösung bei ca. 30° verdunstet, und da sich abermals eine schwache Säuerung eingestellt hatte, nach Beseitigung derselben mit Ammoniak mit Äther ausgeschüttelt, dieser mit etwas Wasser gewaschen und bei gelinder Temperatur verdunstet. Der hierbei erhaltene firnisartige Rückstand löste

[1]) Das lufttrockene Kaliumsalz enthielt kein Krystallwasser und gab beim Verbrennen den für K berechneten Wert.

[2]) Rave, Dessen Dissertation S. 27 (1908).

sich, ohne blaues Lackmus zu röten, leicht in Aceton, Alkohol und Äther, seine alkoholische Lösung färbte sich mit wenig Eisenchlorid violett und mit wenig Chlorkalklösung gelbrot; jedoch verschwand die letztere Färbung auf weiteren Zusatz von Chlorkalklösung.

0,1950 g dieses Firnisses, bei 100° getr. (wobei kein Verlust statt fand), gaben 0,443 g CO_2 und 0,1095 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{24}(C_2H_3O)_2O_7$:		Gefunden:
C	63,25	63,42 %
H	6,37	6,48 „ .

Da die Olivetorsäure $C_{20}H_{25}O_5.CO_2H$ ist, so fasse ich diese Verbindung mit bezug auf ihre neutrale Reaktion als $C_{20}H_{24}(C_2H_3O)O_5.CO_2.C_2H_3O$ auf. Wird die Substanz mit Wasser erhitzt, so nimmt letzteres alsbald saure Reaktion an, indem eine teilweise Hydrolyse der Substanz erfolgt. Wird dann die Masse mit Äther und dieser mit wäßriger Kaliumbicarbonatlösung behandelt, letztere dann mit Salzsäure übersättigt und ausgeäthert, so hinterläßt der Äther beim Verdunsten zunächst einen farblosen Firnis, welcher aber bald zu langen, farblosen Krystallnadeln erstarrt. Diese Krystalle schmelzen gegen 116°, lösen sich leicht in Äther, Alkohol oder Aceton, ziemlich leicht in heißem Ligroin. Die alkoholische Lösung dieser Substanz rötet blaues Lackmuspapier und gibt mit wenig Eisenchlorid oder Chlorkalklösung dieselben Farbenreaktionen wie die Diacetylolivetorsäure. Diese Substanz ist nun Monoacetylolivetorsäure, $C_{21}H_{25}(C_2H_3O)O_7$.

0,2155 g, im Exsiccator getr., gaben 0,5035 g CO_2 u. 0,122 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{25}(C_2H_3O)O_7$:		Gefunden:
C	63,85	63,72 %
H	6,53	6,33 „ .

Die Bildung dieser Substanz aus der Diacetylolivetorsäure dürfte in folgender Art vor sich gehen:

$$C_{20}H_{24}(C_2H_3O)O_5.CO_2(C_2H_3O) + H_2O = C_{20}H_{24}(C_2H_3O)O_5.CO_2H + C_2H_4O_2.$$

Verhalten der Olivetorsäure zu überhitztem Wasser.

Nach Rave[1]) entsteht beim Erhitzen von Olivetorsäure mit Wasser auf 150° unter anderem Kohlendioxyd und Oli-

[1]) Rave, Dessen Dissertation S. 23 (1908).

vetrolsäure, welche nach $C_{24}H_{34}O_5$ zusammengesetzt wäre. Meine Vermutung, daß diese Substanz nach $C_{19}H_{28}O_4$ zusammengesetzt sei, und nach der Gleichung:

$$C_{21}H_{26}O_7 + H_2O = C_{19}H_{28}O_4 + 2CO_2,$$

sich bilde, hat sich bestätigt. Je 0,6 g Olivetorsäure und 10 ccm Wasser wurden in Glasröhren eingeschlossen und diese $^3/_4$ Stunde lang auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten befand sich auf dem Boden der Röhren eine zähe schwarzbraune Masse, die allmählich hart wurde, während die darüberstehende Lösung farblos und milchig war; beim Öffnen der Röhren entwich Kohlendioxyd. Die wäßrige Lösung reagierte sehr schwach sauer und blieb selbst nach 48 Stunden noch schwach milchig. Diese Lösung wurde von der schwarzbraunen Masse abgegossen, letztere noch mit etwas Wasser abgespült und nun in Äther aufgenommen, in welchem sie sich leicht löste. Die Ätherlösung wurde nach der Behandlung mit einer wäßrigen Kaliumbicarbonatlösung, die nur Spuren einer Säure aufnahm, auf deren Untersuchung wegen ihrer geringen Menge verzichtet werden mußte, verdunstet, wobei ein halbkrystallisierter Rückstand resultierte, aus welchem heißes Benzin den krystallisierten Anteil aufnahm und ihn beim Erkalten in prächtigen Blättchen abschied. Die nochmals aus heißem Benzin umkrystallisierte Substanz, von mir Olivetorinol genannt, zeigte die Zusammensetzung $C_{19}H_{24}O_6$.

0,122 g, im Exsiccator getr., gaben 0,293 g CO_2 und 0,0755 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{24}O_6$:		Gefunden:
C	65,49	65,49 %
H	6,94	6,92 „ .

Die Bildung des Olivetorinols erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{21}H_{26}O_7 + H_2O = C_{19}H_{24}O_6 + C_2H_4O_2.$$

Unter $C_2H_4O_2$ könnte Essigsäure verstanden werden; allein nach Essigsäure wurde jedoch vergeblich gesucht. Es bleibt also weiteren Untersuchungen vorbehalten zu ermitteln, in was dieser zweite Teil der Reaktion besteht.

Das Olivetorinol bildet prächtige, farblose, bei 104° schmelzende Blättchen, die sich leicht in Alkohol, Aceton und

Äther lösen und deren alkoholische Lösung, die vollkommen neutral reagiert, mit wenig Eisenchlorid intensiv blauviolette Färbung und mit Chlorkalklösung intensiv rote Färbung gibt, im letzteren Falle unter gleichzeitiger Abscheidung von gallertartiger Substanz. Wird das Olivetorinol mit Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, so tritt zunächst keine Färbung desselben ein, nur wird die Lösung allmählich rötlich gefärbt; beim Erwärmen schmilzt es aber zu einer spangrünen Masse, die schließlich auf der Säure schwimmt, während letztere dabei nur rötlich gefärbt wird.

Ein zweites Zersetzungsprodukt der Olivetorsäure durch Wasser ist die Olivetrolsäure von Rave, welche in der wäßrigen Lösung gelöst bleibt, die bei diesem Prozeß erhalten wird. Zweckmäßig trennt man diese Lösung alsbald, nachdem die schwarzbraune Masse das Abgießen derselben gestattet. Diese Lösung wird dann in einer flachen Schale einige Tage lang einer Temperatur von 10—15° ausgesetzt, wobei sich farblose, starkglänzende Blätter abscheiden. Werden diese Krystalle in heißem Wasser gelöst, so trübt sich die klar filtrierte Lösung beim Erkalten milchig, und wenn die Lösung nicht zu konzentriert ist und nicht zu rasch einer Temperatur von 10—15° ausgesetzt wird, so bilden sich lange, glasglänzende Blättchen der Olivetrolsäure, die bei 26,5° schmelzen und ein Hydrat dieser Säure, $C_{19}H_{28}O_4 + 2H_2O$, sind.

I. 0,1508 g, erst über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, wobei Schmelzung der Substanz stattfand, dann noch bis zum konstanten Gewicht bei 50° über Phosphorpentoxyd getrocknet, verloren 0,0138 g H_2O.
0,137 g der entwässerten Substanz gaben 0,3575 g CO_2 und 0,115 g H_2O.

II. 0,271 g, erst im Exsiccator, dann bei 90° getrocknet, gaben 0,0264 g H_2O ab.

Berechnet für $C_{19}H_{28}O_4 + 2H_2O$:		Gefunden: I.	II.
$2H_2O$	10,39	9,15	9,74 %

	$C_{19}H_{28}O_4$:	Hesse:	Rave:	
C	71,20	71,16	71,55	71,78 %
H	8,80	8,66	8,61	8,59 „ .

Wird die entwässerte Substanz in wenig erwärmtem Benzol gelöst, so krystallisiert sie daraus beim Erkalten in weißen

Nadeln, welche unter dem Mikroskop die von Rave bezeichneten Formen erkennen ließen und bei 90° schmelzen. Die Schmelze wird beim Erkalten zunächst hyalinfest und dann undurchsichtig, indem sie sich in Nadeln umsetzt.

Die wasserfreie Olivetrolsäure löst sich, wie ihr Hydrat, leicht in Natronlauge oder wäßriger Sodalösung und überschüssige Salzsäure erzeugt darin milchige Trübung, die bald unter Bildung von Blättchen von Olivetrolsäurehydrat verschwindet. Ihre alkoholische Lösung verhält sich gegen Lackmuspapier neutral und gibt auch mit wenig Eisenchlorid keine Färbung, dagegen mit Chlorkalklösung rote Färbung.

Weitere Bestandteile der *Evernia furfuracea var. olivetorina.*

Wurde die Ätherlösung, welche bei der Extraktion der Flechte und schließlicher Konzentration auf ein geringes Volumen erhalten wurde, nach der Behandlung mit Kaliumbicarbonatlösung abgedunstet, so hinterblieb ein brauner, amorpher Rückstand, der auf Tonteller ausgestrichen bald krystallisierte. Durch wenig Benzol wurde daraus ein kleiner Rückhalt von Atranorin beseitigt und durch Betupfen mit Alkohol der zwischen Fließpapier ausgebreiteten Masse färbende Substanz.

Wird ferner das, wie oben angegeben, direkt erhaltene olivetorsaure Kalium aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert, so wird aus der Mutterlauge durch Fällung mit Salzsäure und Ausäthern der Fällung eine Substanz erhalten, welche mit der vorigen atranorinfreien Substanz identisch ist.

In beiden Fällen ist diese Substanz ein Gemenge von zwei Säuren, von mir Olivorsäure und Apoolivorsäure genannt, welche durch kochendes Benzin voneinander getrennt werden konnten. Dabei blieb erstere Säure ungelöst. Diese wurde in Äther gelöst und nach Behandlung mit Tierkohle die Ätherlösung wieder verdunstet, wobei ein bräunlicher Firnis zurückblieb, der allmählich krystallinisch erstarrte. Die sodann zerriebene Substanz bildete ein gelbliches, bei 115—116° schmelzendes Pulver, welches sich in Äther oder Alkohol leicht löste. Die alkoholische Lösung reagiert sauer und gibt mit wenig Eisenchlorid eine blauviolette, mit Chlorkalklösung rote Färbung. Letztere Färbung verschwindet wieder auf Zusatz von

weiteren Mengen Chlorkalklösung. Mit Kaliumhydroxyd bildet diese Säure ein amorphes, in Wasser sehr leicht lösliches Salz.

I. 0,1994 g, bei 100° getr., gaben 0,4663 g CO_2 und 0,1145 g H_2O.
II. 0,1365 g, bei 100° getr., gaben 0,319 g CO_2 und 0,082 g H_2O.

	Berechnet für $C_{23}H_{28}O_8$:	Gefunden: I.	II.
C	63,85	63,79	63,81 %
H	6,53	6,43	6,42 „ .

Die Olivorsäure hat hiernach dieselbe Bruttoformel wie die Monoacetylolivetorsäure, vielleicht daß sie sich bei der Behandlung mit Kaliumhydroxyd in Essigsäure und Olivetorsäure spaltet, ein Versuch, den ich leider wegen Mangel an Material nicht ausführen konnte.

Was nun die Apoolivorsäure betrifft, so ist dieselbe in noch kleinerer Menge in der betreffenden Flechte enthalten als die Olivorsäure und läßt sich letzterer durch kochendes Benzin entziehen. Beim Verdunsten des Benzins krystallisiert dann diese Säure aus, welche durch Umkrystallisieren aus wenig heißem Eisessig in prächtigen Blättchen anschießt, die bei 108—109° schmelzen.

I. 0,1165 g, bei 80° getr. (wobei kein Verlust stattfand), gaben 0,2845 g CO_2 und 0,0675 g H_2O.
II. 0,1665 g, bei 100° getr., gaben 0,4095 g CO_2 und 0,1035 g H_2O.

	Berechnet für $C_{23}H_{26}O_7$:	Gefunden: I.	II.
C	66,63	66,81	67,07 %
H	6,32	6,48	6,95 „ .

Danach unterscheidet sich die Apoolivorsäure von der Olivorsäure durch 2 Atome H und 1 Atom O, die erstere weniger enthält als die andere Säure.

Die Apoolivorsäure löst sich leicht in Alkohol und Äther; erstere Lösung reagiert sauer und gibt mit wenig Eisenchlorid blauviolette Färbung, mit wenig Chlorkalklösung blutrote Färbung, welch' letztere auf weiteren Zusatz von Chlorkalklösung wieder verschwindet. Mit Baryumsuperoxyd und etwas Wasser färbt sich diese Säure zunächst nicht, nach kurzer Zeit aber gelblich, dann grünlich und schließlich braun, ohne sich zu lösen.

Die Bestandteile der *Evernia furfuracea var. olivetorina* von bezeichneten Orten sind daher Atranorin (ca. 0,25 %), Oli-

vetorsäure (ca. 2 %) und sehr kleine Mengen von Olivorsäure und Apoolivorsäure.[1])

Parmelia saxatilis (L.) var. retiruga Th. Fr.

Diese Flechte wurde von mir früher[2]) untersucht und darin Atranorin, Saxatsäure und eine als Protocetrarsäure angesprochene Säure gefunden. Die Vergleichung der letzteren Säure mit der aus *Cetraria islandica* erhaltenen wirklichen Protocetrarsäure ergab indes deren Verschiedenheit und ich nannte dieselbe nun Parmatsäure.[3]) 3 Jahre später belegte Zopf[4]) diese Säure mit dem Namen Saxatilsäure, der aber ganz überflüssig sein dürfte und daher als jüngerer gestrichen werden kann. Die zu meiner früheren Untersuchung dienende Flechte wurde auf Mauern bei Wildbad gesammelt. Die gleiche Flechte wächst aber auch bei Wildbad auf Fichten und Tannen, und habe ich dieselbe auf letzteren Substraten in einer Gesamtmenge von 135 g zum Zweck der vergleichenden Untersuchung gesammelt.

Die Extraktion der unzerkleinerten Flechte mit Äther am Rückfluß ergab eine geringe Krystallisation als Abscheidung, welche aus Atranorin und etwas Parmatsäure bestand, die durch heißes Benzol getrennt wurden. Die Ätherlösung wurde sodann mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbicarbonat behandelt, welche sich dabei sehr dunkel, rötlich schwarz färbte, während kleine Mengen von Atranorin, Pflanzenwachs und grüne Schmieren gelöst blieben. Die Kaliumbicarbonatlösung wurde mit Salzsäure übersättigt und die Abscheidung mit Äther ausgeschüttelt, der bei seiner Destillation einen grünlichen flüssigen Rückstand hinterließ, welcher aber bald krystallinisch erstarrte. Diese Masse wurde mit wenig Äther 6 Stunden lang in Berührung gelassen, dann die Lösung, welche die Saxatsäure enthielt, abgesaugt, während der in Äther un-

[1]) Dies. Journ. [2] 92, 429 Anmerkung, habe ich angeführt, daß der Thallus von *Evernia furfuracea var. olivetorina* hin und wieder zum Teil frei von „Flechtensäure" (Olivetorsäure) sei. Dies hat sich auf die gleiche Flechte aus dem Berner Oberland zu beziehen, während die zu gegenwärtiger Untersuchung dienende Flechte diese Eigenschaft nicht besaß.

[2]) Dies. Journ. [2] 68, 41 (1903). [3]) Dies. Journ. [2] 70, 481 (1904).

[4]) Zopf, Flechtenstoffe S. 208 (1907).

gelöste Anteil im wesentlichen aus Usnetinsäure bestand, gemengt mit sehr kleinen Mengen Parmatsäure, welch' letztere bei der Behandlung mit etwas größeren Mengen Äther bei gewöhnlicher Temperatur ungelöst blieben. Die alsdann aus der Ätherlösung beim Verdunsten derselben erhaltene Usnetinsäure wurde durch Umkrystallisieren aus Aceton gereinigt und so 0,27 g = 0,2 % reine Usnetinsäure erhalten.

Die die Saxatsäure enthaltende Ätherlösung wurde ebenfalls verdunstet und dem Rückstand die Saxatsäure durch kochendes Ligroin [entzogen, welche beim Erkalten der Lösung auskrystallisierte und in der früher angegebenen Weise rein erhalten wurde.

Die mit Äther extrahierte Flechte wurde hierauf am Rückfluß mit Aceton extrahiert, wobei sofort ein erheblicher Teil der vorhandenen Parmatsäure als krystallinische Abscheidung erhalten wurde, während die noch gelöste geringe Menge Parmatsäure durch Konzentration der Lösung durch Destillation zur Abscheidung kam und nur noch grüne Schmieren gelöst blieben. Im ganzen wurden aus dem obigen Quantum Flechte 8,7 g = 6,4 % Parmatsäure erhalten.

Parmelia saxatilis (*L.*). *var. omphalodes Fr.*
Parmelia omphalodes (*L.*).

Von dieser Flechte verdanke ich ein großes, aus den Karpathen stammendes Exemplar Hrn. Dr. A. Zahlbruckner-Wien. Die Untersuchung dieser Flechte wurde in derselben Weise wie die der vorangeführten Flechte vorgenommen und ergab außer Atranorin Usnetinsäure und Parmatsäure, letztere in ziemlicher Menge. Andere krystallisierbare Stoffe konnten darin nicht nachgewiesen werden.

Eine größere Menge (102 g) fraglicher Flechte verdanke ich ferner Hrn. Dr. Lettau-Lörrach, welcher dieselbe am Hochkelch, Belchen (Oberelsaß) aufnahm. Die Untersuchung wurde in gleicher Weise ausgeführt, wie die der vorigen Flechte. Die Ätherlösung, welche bei dieser Extraktion resultierte, gab, mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen, an diese Usnetinsäure, sowie die vorhandenen kleinen Mengen gelöster Parmatsäure ab. Saxatsäure konnte in dieser Lösung nicht gefunden werden. Die mit Äther extrahierte Flechte wurde sodann mit Aceton

extrahiert, wobei die Parmatsäure in der Hauptmenge gewonnen wurde und zwar im ganzen 4,859 g = 4,75 %.

Die Ätherlösung, aus welcher sich bei der Extraktion schon etwas Atranorin und eine kleine Menge Parmatsäure abgeschieden hatte, wurde nach wiederholter Behandlung mit Natriumbicarbonatlösung verdunstet, wobei in dem Rückstand neben prismatischen Krystallen, die unschwer als solche vom Atranorin erkannt wurden, noch eine andere Krystallisation beobachtet wurde, welche sich verhältnismäßig leicht in Alkohol löste und daher durch diesen von dem Atranorin in der Hauptsache getrennt werden konnte. Durch wiederholte Krystallisation dieser Partie aus verdünntem Alkohol gelang es schließlich, die dieser Partie zugrunde liegende Substanz rein zu erhalten. Die aus verdünntem Alkohol krystallisierte Substanz scheidet sich in kugeligen Aggregaten, bestehend aus zarten weißen Nadeln, ab, oder aber in aus solchen Nadeln zusammengesetzten Polstern, wenn eine solche Lösung verdunstet wird. Die Substanz schmilzt bei 197° ohne zu schäumen und löst sich leicht in Alkohol und Äther, wenn aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt, schwieriger wenn sie in Form von Polstern zur Lösung kommt. Die alkoholische Lösung reagiert sehr schwach sauer und gibt mit wenig Eisenchlorid blauviolette Färbung, mit Chlorkalklösung keine Färbung. In Kaliumbicarbonatlösung löst sich diese Substanz nicht; wird die ätherische Lösung dieser Substanz mit Kaliumbicarbonatlösung geschüttelt, so bleibt sie, abgesehen von Spuren, die in jene Lösung übergehen, im Äther gelöst. In Sodalösung löst sich diese Substanz allmählich, leicht und mit gelblicher Farbe in verdünnter Kalilauge. Wird letztere Lösung mit Salzsäure übersättigt und dann ausgeäthert, so bleibt nun beim Verdunsten des Äthers Usnetinsäure zurück. Da sonst keine andere Substanz sich bildet, so wird diese Bildung der Usnetinsäure nur so zu erklären sein, daß fragliche Substanz durch Aufnahme von Wasser in Usnetinsäure überging und daß sie das Lacton dieser Säure sei. Leider war es mir nicht möglich, dies wegen Mangel an Material durch die Analyse zu erhärten, allein die von Knop mitgeteilten Analysen seiner Lobarsäure stimmen befriedigend dazu, welche also nach $C_{24}H_{24}O_7$ zusammengesetzt ist.

	Berechnet nach $C_{24}H_{24}O_7$:	Knop: I.	Knop: II.
C	67,89	68,13	68,05 %
H	5,71	5,37	5,36[1]) „ .

Wir haben es also in dieser Substanz mit der von mir längst gesuchten Lobarsäure von Knop zu tun, die sich außer in der prozentischen Zusammensetzung, insbesondere von der Usnetinsäure dadurch unterscheidet, daß sie aus der ätherischen Lösung (abgesehen von Spuren) nicht in Kaliumbicarbonatlösung übergeht und bei 197° schmilzt ohne zu schäumen. Daß bei der Behandlung der ätherischen Lösung der Lobarsäure mit Kaliumbicarbonatlösung Spuren dieser Substanz in letztere Lösung übergehen, deutet auf beginnende Hydrolyse derselben hin und ebenso, daß die alkoholische Lösung derselben blaues Lackmuspapier rötet, wenn auch sehr schwach.

Zopf[2]) untersuchte die fragliche Parmelie, welche aus dem Harz stammte, unter genauer Einhaltung der Knopschen Darstellungsweise; allein es gelang ihm nicht, die Lobarsäure zu gewinnen, sondern die aus derselben hervorgegangene Usnetinsäure, wie die Analyse beweist. Ob nun die Usnetinsäure anfänglich vorhanden war oder erst bei der Untersuchung der Flechte entstand, läßt sich aus der bezüglichen Mitteilung nicht erkennen.

Der Zusammenhang zwischen der Lobarsäure, Usnetinsäure und dem Usnetol ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

$$\underbrace{C_{23}H_{24}O_6.CO}_{\text{Lobarsäure}} + H_2O = \underbrace{C_{23}H_{25}O_6.CO.OH}_{\text{Usnetinsäure}}$$

$$\underbrace{C_{23}H_{25}O_6.CO.OH}_{\text{Usnetinsäure}} = \underbrace{C_{22}H_{28}O_6}_{\text{Usnetol}} + CO_2$$

Die Lobarsäure ist demnach nichts anderes als das Lacton der Usnetinsäure. Daß Lactone in den Flechten vorkommen, ist bekannt, ich erinnere an das Pulvinsäureanhydrid, Atranorin und an das Lecasterid. Letzteres geht sehr leicht in Lecastersäure über; das Gleiche ist bei der Lobarsäure der Fall. Da-

[1]) Berechnet nach dem jetzigen Atomgewicht.

[2]) Ann. Chem. 317, 133—136 (1911); Zopf, Flechtenstoffe, S. 275 (1907).

mit betrachte ich die Lobarsäurefrage[1]) für erledigt und möchte Zopf[2]) gegenüber nur anführen, daß die Usnetinsäure vor mir (1877) von niemand beschrieben wurde, daß sie aber von Zopf nach 18 Jahren neu entdeckt und unter dem Namen Stereocaulsäure beschrieben und nach weiteren 6 Jahren mit der Lobarsäure verwechselt wurde.

Pertusaria communis DC. variolosa Wallr.

Unter diesen Namen werden gegenwärtig verschiedene unentwickelte Flechten verstanden, welche früher durch die Namen *Variolaria globulifera, orbiculata, amara* etc. unterschieden wurden, sich aber kaum habituell unterscheiden als vielmehr durch ihre Bestandteile, die sie enthalten. Ob nun diese letztere Verschiedenheit durch die Art der Flechte bedingt ist oder durch das Substrat, auf welchem sie wachsen, oder durch klimatische Verhältnisse, das läßt sich heute noch nicht sagen.

So fand ich vor mehreren Jahren in der auf Linden und Eichen gewachsenen, bitterschmeckenden Flechte neben indifferenten Stoffen einen damals als Cetrarsäure angesprochenen Bitterstoff, während Zopf[3]) in der auf Eichen gesammelten bitter schmeckenden Pertusarie gegen 3 % Pikrolichenin und etwas Salazinsäure fand. Zopf suchte diese Differenz damit zu erklären, daß er die eigentliche *Variolaria amara* untersucht hätte, ich dagegen eine ganz andere Pertusarie.

Tatsächlich schmeckte aber die von mir untersuchte Flechte intensiv bitter und ließ bei der Vergleichung mit einer von Arnold bei München gesammelten *Variolaria amara* nicht den geringsten Unterschied erkennen.

Nun aber stammt die von Alms[4]) untersuchte bitterschmeckende *Variolaria* gar nicht von Eichen, sondern von Buchen.

Ich habe, um zu wissen, wie sich diese Sache verhält, deshalb diese bitterschmeckende Flechte gelegentlich auf Buchen

---

[1]) Dies. Journ. [2] 64, 110 (1901).

[2]) Ann. Chem. 317, 133—136 (1901); Zopf, Flechtenstoffe S. 275 (1907).

[3]) Ann. Chem. 313, 335 (1900).

[4]) Ann. Chem. 1, 61 (1832).

in den Enzanlagen von Wildbad gesammelt, wovon ich gegen 400 g zusammenbrachte.

Die Flechte wurde in der früher bezeichneten Weise mit Äther extrahiert und dabei sofort eine ansehnliche Krystallisation erhalten, welche aus Salazinsäure bestand. Von dieser Säure wurde noch etwas erhalten, als die Ätherlösung mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbicarbonat gewaschen, diese mit Salzsäure übersättigt, mit Äther ausgeschüttelt und der Äther abdestilliert wurde. In der mit Kaliumbicarbonatlösung gewaschenen Ätherlösuug blieb noch eine Substanz gelöst, welche sich beim langsamen Verdunsten in derben wasserklaren octaedrischen Krystallen abschied, intensiv bitter schmeckte und zweifellos das von Alms beobachtete Pikrolichenin war. Von einer näheren Untersuchung dieser Substanz mußte leider wegen der geringen Menge, welche erhalten wurde, abgesehen werden, obgleich nun solche in Anbetracht der Ausführungen von Zopf sehr angezeigt ist.

Die direkt und die mittels Kaliumbicarbonat etc. erhaltene Säure wurde durch wiederholte Krystallisation aus heißem Eisessig gereinigt und als ein weißes, aus mikroskopisch kleinen Nadeln bestehendes Pulver erhalten, das nach vorherigem Sintern im Rothschen Apparat bei 265°, im Paraffinbad bei 268—270° schmolz, und wie oben schon angeführt, Salazinsäure war.

0,1569 g (bei 100° getr.) gaben 0,3235 g CO_2 und 0,0525 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{24}O_{16}$:		Gefunden:
C	56,24	56,55 %
H	3,77	3,76 „ .

Gleichzeitig mit der vorigen Flechte sammelte ich in den genannten Enzanlagen die auf Linden wachsende *Pertusaria*, welche in derselben Weise wie oben angegeben untersucht wurde und einen reichlichen Gehalt an Salazinsäure ergab. Die Ätherlösung ergab nach der Behandlung mit Natriumbicarbonatlösung bei der Destillation einen krystallinischen Rückstand in erheblicher Menge, dessen krystallinischer Anteil sich in der Hauptsache in heißem Alkohol, Aceton oder Benzol löste und aus Pflanzenwachs bestand. Ungelöst blieb ein farbloser Körper, der sich sehr schwer in heißem Alkohol löste

und daraus beim Erkalten in kleinen Nadeln krystallisierte, sich nicht in Natronlauge löste, weder in der Kälte, noch in der Wärme, auch sich nicht mit Natronlauge färbte, etwas über 200° zu sintern begann und sich färbte, bei 250° ganz schwarz, aber noch nicht geschmolzen war. Auf die weitere Untersuchung dieser Substanz mußte wegen ihrer geringen Menge verzichtet werden.

2 Jahre später habe ich diese Flechte nochmals auf Linden in den Enzanlagen Wildbads gesammelt und bei der Untersuchung wurde dasselbe Resultat erzielt, wie das vorstehende.

Wahrscheinlich wurde früher[1]) bei der Flechte, welche ich auf Linden im Gerlinger Walde sammelte, das gleiche Resultat gewonnen, d. h. ein Gehalt derselben an Salazinsäure und einem indifferenten Körper, sowie Abwesenheit von Pikrolichenin in derselben. Die Menge jener auf Linden gewachsenen Flechte betrug etwa 50 g, während die der auf Eichen damals gesammelten Flechte, mit welcher sie zusammen untersucht wurde, über 500 g war. Leider war es mir jetzt nicht möglich, die fragliche Flechte im Gerlinger Walde nochmals zu sammeln. Dagegen habe ich die *Pertusaria* im Feuerbacher Walde abermals in der früheren Menge gesammelt und die Untersuchung, auf welche ich später eingehend zurückzukommen gedenke, ergab die völlige Abwesenheit von Salazinsäure und Pikrolichenin in dieser Flechte. Die in Alkohol schwer lösliche und früher als Cetrarsäure angesprochene Säure wurde wieder erhalten und ergab die nähere Untersuchung derselben deren Verschiedenheit von der Cetrarsäure. Ich nenne diese eminent bitter schmeckende Säure Pertrarsäure und werde darauf in der späteren Mitteilung über die Eichenpertusarie zurückkommen. Wahrscheinlich war die früher als Cetrarsäure angesprochene Säure salazinsäurehaltige Pertrarsäure, deren Salazinsäuregehalt aus der von Linden stammenden Pertusarie herrührte.

Aus dem vorstehenden ergibt sich, daß die bitterschmeckende *Pertusaria* von Buchen neben wenig Pikrolichenin als Säure nur Salazinsäure enthält, während die von Linden stammende

---

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 501 (1898).

Pertusaria kein Pikrolichenin enthält, dagegen Salazinsäure neben Spuren eines noch nicht näher gekannten indifferenten krystallisierbaren Körpers.

Ich nehme hier Veranlassung, noch einiges über Salazinsäure anzufügen. Nach Zopf schmeckt diese Säure stark bitter, während ich dieselbe früher als geschmacklos bezeichnete. Ich habe nun diese Säure aus der vorbezeichneten *Pertusaria* zunächst durchaus geschmacklos gefunden, nur dann und wann stellte sich beim längeren Kauen ein schwach bitterer Geschmack ein. Verschiedene Personen, denen ich diese Säure zu kosten gab, fanden dieselbe geschmacklos. Wenn aber diese Säure durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Aceton zu reinigen gesucht wird, wie Zopf getan hat, so schmeckt dieselbe wohl bitter, da sie auf solche Weise kaum rein erhalten werden kann.

Über die Qualität der Salazinsäure, welche Zopf vor sich hatte, gibt dessen Angabe über deren Acetylierung Auskunft. Wird nach Zopf[1]) Salazinsäure mit Essigsäureanhydrid (z. B. 0,2 g mit 7 ccm) 25 Minuten lang gekocht, so erhält man 50% Monoacetylsalazinsäure ($C_{19}H_{15}(C_2H_3O)O_{10}$ nach Zopf, von ihm früher Salazinarsäure genannt) und ein rotes Öl Diese Säure schmilzt nach Zopf bei 206—207°, schmeckt deutlich bitter und färbt sich ihre alkoholische Lösung mit Eisenchlorid weinrot.

Es wurde nun 1 Teil Salazinsäure mit 15 Teilen Essigsäureanhydrid teils 3 Stunden lang auf 90° erhitzt, teils eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. In beiden Fällen wurde die gelblich gefärbte Lösung auf Glasschalen bei 50° verdunstet und der Rückstand noch bei 100° ausgetrocknet. Im ersteren Falle wurde ein durchaus krystallisierter, an den Rändern gelblich gefärbter, im übrigen farbloser Rückstand in einer Menge von 127,5% erhalten, im anderen Falle ein Rückstand in fast derselben Menge, welcher an den Rändern firnisartig, gelblich, im übrigen weiß, krystallinisch war. Bei Behandlung dieser Rückstände mit kaltem Alkohol wurde ein weißes Pulver erhalten, das einmal aus heißem Alkohol umgelöst ein bei 211° schmelzendes weißes Krystallmehl bildete,

[1]) Ann. Chem. 352, 18 (1907).

welches vollkommen geschmacklos war und dessen alkoholische sauer reagierende Lösung mit wenig Eisenchlorid keine Färbung gab. Aus der Analyse folgt für diese Substanz die Formel $C_{30}H_{20}(C_2H_3O)_4O_{16}$.

0,239 g, bei 100° getr., gaben 0,4950 g CO_2 und 0,0845 g H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{20}(C_2H_3O)_4O_{16}$:		Gefunden:
C	56,41	56,48 %
H	3,99	3,96 „ .

Diese Formel läßt bei der Acetylierung der Säure eine Ausbeute von 126,2 % (gef. 127,5 %) zu. Zopf hatte die gleiche Verbindung vor sich, aber offenbar noch nicht rein; derselbe gibt dafür die Formel $C_{19}H_{15}(C_2H_3O)O_{10}$; sein Analytiker fand nach der Gefriermethode für M 444 und 466, ber. 444. Diese Angabe ergänzt Zopf[1]) noch mit der Bemerkung, daß nach diesem Resultat der Molekulargewichtsbestimmung meine Formel $C_{30}H_{24}O_{16}$ für die Salazinsäure nicht richtig sei. Ich habe deshalb die Molekulargewichtsbestimmung der Acetylsalazinsäure ebenfalls bestimmt, und zwar nach der Siedepunktsbestimmung, die mir bis jetzt immer zuverlässige Resultate ergab.

Bei Anwendung von 10,92 g Aceton und 0,17 g Substanz ergab sich $\Delta = 0{,}032°$, woraus M = 812, während die Formel $C_{30}H_{20}(C_2H_3O)_4O_{16}$ M = 818,25 verlangt.

Die krystallisierte Acetylsalazinsäure vom Schmp. 211° ist also zweifellos Tetraacetylsalazinsäure.

Wurde die Lösung längere Zeit gekocht, so stieg plötzlich Δ auf 0,064° und sank somit M auf 406.

Die krystallisierte Acetylsalazinsäure ist somit dimer, sie spaltet sich in ihren Lösungen in die monomere Form $C_{15}H_{10}(C_2H_3O)_2O_8$, aus welchen bei der Krystallisation wieder die dimere Form anschießt. Man wird die monomere Form die α-, die andere die β-Form nennen können, in welch beiden Formen anscheinend auch die Salazinsäure für sich auftreten kann.

Wird die Salazinsäure mit dem gleichen Gewicht frisch geschmolzenem Natriumacetat und der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang auf 90—100° erhitzt, so erhält

[1]) Zopf, Flechtenstoffe S. 195.

man anscheinend nur die α-Form, und zwar die Monoacetylverbindung. Das unmittelbar durch Wasser gefällte harzige und bei 100° getrocknete Produkt betrug gegen die angewandte Menge Salazinsäure 112—118%.

Bei der Siedepunktsbestimmung ergab sich unter Anwendung von 12,62 g Aceton und 0,304 g Substanz $\Delta = 0{,}10°$, somit M = 422, mit 0,468 g Substanz $\Delta = 0{,}16°$, daher M = 406. Würde Monoacetylsalazinsäure, $C_{15}H_{11}(C_2H_3O)O_8$, vorliegen, so ergibt sich dafür M = 362,12. Vermutlich entstand bei dieser Reaktion neben jener Verbindung auch etwas $C_{15}H_{10}(C_2H_3O)_2O_8$.

In Eisessig löst sich dieses Produkt sehr leicht, ein Zusatz von heißem Wasser verursacht milchige Trübung und nach kurzer Zeit scheiden sich zarte weiße Nadeln ab, die lufttrocken gegen 120° unter Abgabe von Wasser schmelzen, entwässert dagegen bei etwa 150°.

I. 0,208 g lufttrockene Substanz gaben bei 100° 0,0095 g H_2O.
0,216 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,4445 g CO_2 und 0,0805 g H_2O.

II. 0,2265 g lufttrockene Substanz gaben bei 100° 0,0105 g H_2O.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_{15}H_{11}(C_2H_3O)O_8 + H_2O$:		I.	II.
H_2O	4,72	4,56	4,63 %
$C_{15}H_{11}(C_2H_3O)O_8$:			
C	56,19	56,17 %	
H	3,89	4,18 „	

Die α-Monoacetylsalazinsäure löst sich leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig und schmeckt gleich der α-Diacetylsalazinsäure deutlich bitter. Die alkoholische Lösung der α-Monoacetylsalazinsäure reagiert sauer und wird durch wenig Eisenchlorid rotbraun gefärbt. Beim Erwärmen mit Natronlauge löst sich die Säure mit rotbrauner Farbe und beim Erkalten scheiden sich ziegelrote Nadeln von rubidinsaurem Natrium ab. Die Reaktion verläuft dabei in dem Sinne:

$$C_{15}H_{11}(C_2H_3O)O_8 + H_2O = C_2H_4O_2 + CO_2 + C_{14}H_{12}O_6.$$

Ich habe der Rubidinsäure[1]) früher die Formel $C_{28}H_{24}O_{12}$ beigelegt, welche die dimere Form der Säure bedeutet; ob

[1]) Bezüglich der Bezeichnung Rubidinsäure bemerkt Zopf, Flechtenstoffe S. 196 Anmerkung: „Hesse hat die fragliche Säure Rubidinsäure genannt, weil er die (Zopfs) Mitteilung, Ann. Chem. 317, 111 (1901),

nun diese Säure $C_{14}H_{12}O_6$ oder $2C_{14}H_{12}O_6 = C_{28}H_{24}O_{12}$ ist, kann nur durch die weitere Untersuchung derselben entschieden werden.

Cetraria nivalis (L.) Ach.

Die zur folgenden Untersuchung dienende Flechte stammt aus Oesterdalen (Norwegen) und verdanke ich dieselbe Herrn Dr. Hansteen, Aås (Norwegen). Diese Flechte wurde teils gröblich zerkleinert, teils unzerkleinert mit Äther extrahiert und der Äther bis auf ein kleines Volumen abdestilliert, wobei sich der größere Teil der Usninsäure, welche diese Flechte enthält, abschied. Beim Verdunsten der hiervon getrennten Lösung hinterblieb ein dunkelbrauner, amorpher Rückstand, in welchem einige gelbliche Krystalle eingelagert waren, die bei der Behandlung der Masse mit kaltem Alkohol ungelöst blieben und aus Usninsäure bestanden. Nach Widman[1]) enthält diese Flechte l-Usninsäure, was ich schon für die vom Cavalljoch[2]) bestätigte. Die jetzige Flechte enthielt 1,8% l-Usninsäure, Widman fand in der von zwei Orten Schwedens 2,75%.

Die von der restlichen l-Usninsäure getrennte alkoholische Lösung wurde verdunstet, der Rückstand in der geringsten Menge kalten Acetons aufgenommen, mit n/2-Kalilauge neutralisiert und nun mit Wasser verdünnt, wodurch eine trübe

---

die $1^1/_2$ Monat früher erschien, nicht kannte." Diese Behauptung ist unzutreffend, denn an fraglicher Stelle heißt es: „Wird die Substanz mit starker Kalilauge oder Natronlauge zusammengebracht, so zersetzt sie sich und es entsteht eine neue Säure, die Salazinsäure, deren Salze durch ziegelrote oder blutrote Farbe ausgezeichnet sind." Da nun die Salazinsäure nach Zopf das eine Mal farblose Salze bildet, aber in neuer Form ziegelrote Salze, so nannte ich diese Säure zum Unterschied von der Salazinsäure Rubidinsäure. Erst dadurch ist Zopf darauf gekommen, daß für die neue Säure seine Bezeichnung Salazinsäure fehlerhaft war. Es mag nun sein, daß Zopf diese Säure Salazininsäure bezeichnen wollte, und daß ein Druckfehler vorlag, den Zopf bei der Korrektur übersah, allein eine Berichtigung ist niemals erfolgt, und so geht die Bezeichnung Rubidinsäure der nachträglich von Zopf gebrauchten Salazininsäure im Alter um einige Jahre vor. Ich lege übrigens keinen Wert darauf, ob man diese Säure Rubidinsäure, Salazininsäure oder sonst wie bezeichnen will; allein nach dem üblichen Brauch würde man der Bezeichnung Rubidinsäure das Vorrecht zu lassen haben.

[1]) Ann. Chem. 310, 232 (1900).

[2]) Dies. Journ. [2] 76, 30 (1907).

Lösung erhalten wurde, die sich aber leicht klar filtrieren ließ. Die völlig klare Lösung wurde sodann mit Chlorbaryum ausgefällt, der damit erzeugte braune, flockige Niederschlag abfiltriert und mit kaltem Wasser nachgewaschen, das Filtrat mit Salzsäure übersättigt und nun ausgeäthert. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb ein amorpher Rückstand, leicht löslich in Alkohol, Aceton oder Äther. Die alkoholische Lösung reagierte stark sauer und gab mit wenig Eisenchlorid eine tintenartige schwarze Färbung.

0,2435 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,531 g CO_2 und 0,129 g H_2O = 59,53% C und 5,93% H. Dieses Resultat entspricht etwa der Formel $C_{20}H_{24}O_8 + {}^1/_2H_2O$.

Wurde diese Säure in konzentrierter acetonischer Lösung mit Ammoniak neutralisiert und nach Zusatz von etwas Wasser mit Chlorbaryum vermischt, so entstand in nicht unbeträchtlicher Menge ein braunflockiger Niederschlag, der wahrscheinlich zum Teil von einem Rückhalt der folgenden Säure herrührte. Die nach Entfernung dieses Niederschlages aus der Lösung wiedergewonnene Säure war durch diese Fällung so vermindert, daß von einer weiteren Untersuchung derselben abgesehen werden mußte.

Was dann die ursprünglich durch Baryt fällbare Säure betrifft, so wurde dieselbe aus der betreffenden Fällung durch Salzsäure abgeschieden und in Äther übergeführt, der sie beim Verdunsten als einen braunen, amorphen Rückstand hinterließ. Dieser Rückstand wurde in acetonischer Lösung mit n/2-Kalilauge neutralisiert, die Lösung mit Wasser verdünnt, wobei sich einige braune Flocken abschieden, die klare filtrierte Lösung nochmals mit Chlorbaryum niedergeschlagen und aus dem Niederschlag die Säure wie oben angegeben wieder gewonnen. Die nunmehrige Säure gab nach der Neutralisation mit n/2-Kalilauge eine vollkommen klare Lösung, die sich auch nicht durch Verdünnung mit Wasser trübte.

Die so gereinigte Säure, welche ich Nivalsäure nenne, blieb beim Verdunsten der alkoholischen Lösung als bräunlicher Firnis zurück, der vollkommen ausgetrocknet sich zu einem schwach bräunlichen Pulver zerreiben ließ.

I. 0,234 g, bei 100° getr., gaben 0,571 g CO_2 und 0,146 g H_2O.
II. 0,2375 g, bei 100° getr., gaben 0,579 g CO_2 und 0,1535 g H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{28}O_6$:	Gefunden: I.	II.
C	66,25	66,55	66,46 %
H	7,23	6,98	7,25 „ .

Die Nivalsäure löst sich leicht in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform; ihre alkoholische Lösung reagiert sauer und gibt mit wenig Eisenchlorid eine dunkelbraunrote Färbung. Die Säure zeigt nicht die geringste Neigung zu krystallisieren, sie löst sich leicht in Sodalösung, Ammoniak oder Natronlauge. Wird die mit Ammoniak neutralisierte Lösung mit Chlorbaryum vermischt, so entsteht ein bräunlichgrauer, flockiger, durchaus amorpher Niederschlag, der sich wenig in kaltem Wasser löst und nach dem Trocknen an der Luft eine dunkelgefärbte Masse darstellt.

0,1300 g, bei 120° getr., gaben 0,0345 g SO_4Ba.

	Berechnet für $(C_{20}H_{28}O_8)_2Ba$:	Gefunden:
Ba	15,98	15,59 % .

Bei der Untersuchung der vom Cavalljoch stammenden *Cetraria nivalis* wurde ein blaues Pigment[1]) in sehr geringer Menge beobachtet, das in der Flechte von Oesterdalen fehlte, obgleich von dieser Flechte eine größere Menge in Untersuchung genommen und darauf ganz besonders gefahndet wurde.

Wird die mit Äther extrahierte Flechte mit der zwanzigfachen Menge Wasser $^1/_4$ Stude lang gekocht und die Lösung heiß filtriert, so trübt sich diese beim Erkalten und wenn dieselbe bei 60° auf ein geringes Volumen abgedunstet wird, so gesteht dieselbe schließlich zu einer Gallerte. Bei zweimaligem Auskochen wurden so aus 20 g Flechte 2,198 g = 11 % in heißem Wasser leicht lösliche Kohlenhydrate erhalten, bestehend aus ca. $^1/_4$ Lichenin und ca. $^3/_4$ einem neuen Kohlenhydrat, das ich l-Lichenidin nenne.

Lichenin.

Ein Kilo der Flechte wurde mit 20 Kilo Wasser eine halbe Stunde lang gekocht, die Lösung vom Ungelösten durch Fil-

[1]) Dies. Journ. [2] 70, 454 (1904).

trieren und Abpressen getrennt, bei ca. 60° eingedunstet, bis sich eine dicke Haut auf der Oberfläche der Lösung bildete, und dann gefrieren gelassen. Sodann wurde das Eis und Abgeschiedene von der Lösung durch Absaugen getrennt, auch mit etwas eiskaltem Wasser nachgewaschen, nun das Eis aufgetaut und das abgeschiedene Rohlichenin abfiltriert. Letzteres wurde sodann in heißem Wasser gelöst, die filtrierte Lösung, noch ehe sie gelatinierte, mit Alkohol ausgefällt und diese Prozedur noch zweimal wiederholt. Dann wurde die noch feuchte Fällung mit absolutem Alkohol verrieben, abgesaugt, von neuem mit Alkohol verrieben und dazu das gleiche Volumen Äther gebracht, abgesaugt und mit Äther nachgewaschen; dann im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, schließlich bei 50° über Phosphorpentoxyd. Die so getrocknete Substanz, welche ein weißes Pulver darstellte, gab bei 100° noch einen Verlust von 1,2%.

0,2112 g, bei 100° getr., gaben 0,3431 g CO_2 und 0,1205 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_{10}O_5$:		Gefunden:
C	44,43	44,30%
H	6,22	6,38 „ .

Das aus dieser Cetrarie erhaltene Lichenin bräunte sich im Rothschen Apparat gegen 260° und schmolz bei etwa 275° unter Zersetzung. Bei $c = 1$, $t = 15°$, in Wasser unter Anwendung von 1 Mol. KOH oder $Na_2B_4O_7$ gelöst, zeigte es bei $l = 200°$ und Natriumlicht keine Ablenkung. Seine wäßrige Lösung gab ferner mit Jod keine Färbung. Bei der Hydrolyse durch 5 prozent. Schwefelsäure bildete sich nur d-Glucose.

l-Lichenidin.

Die aus der ausgefrorenen wäßrigen Lösung durch Alkohol erhaltene Fällung wurde in heißem Wasser gelöst und diese Lösung nach dem Erkalten durch Alkohol wieder ausgefällt. Der so erhaltene Niederschlag wurde in Alkohol suspendiert und nach einigen Stunden wieder abfiltriert, dann an der Luft getrocknet.

Diese Substanz wurde so in weißen Brocken erhalten, die sich leicht zu einem weißen Pulver zerdrücken ließen. Bei 100° verlor dieses Pulver gegen 3% hygroskopische Feuchtig-

keit und zeigte dann, bis auf 150° erhitzt, keinen weiteren Verlust.

I. 0,2535 g, bei 100° getr., gaben 0,389 g CO_2 und 0,1470 g H_2O.
II. 0,1913 g, bei 100° getr., gaben 0,293 g CO_2 und 0,1075 g H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{22}O_{11}$:	Gefunden: I.	II.
C	42,08	41,85	41,76 %
H	6,47	6,48	6,28 „ .

Das l-Lichenidin löst sich leicht in heißem Wasser nach vorheriger schwacher Quellung und diese Lösung gelatiniert beim Erkalten nur bei starker Konzentration, wenn auch nur schwach. Mit Jod gibt es keine Färbung. Seine wäßrige Lösung zeigt bei $c = 2$, 1 Mol. $Na_2B_4O_7$, $l = 220$, $t = 15°$ $\alpha_D = -0{,}74°$, somit $[\alpha]^{15}/_D = -16{,}8°$. Wird 1 Teil l-Lichenidin mit 60 Teilen 5 prozent. Schwefelsäure 8 Stunden lang am Rückfluß zum Sieden erhitzt, so befindet sich dann als Hydrolysat nur d-Glucose in Lösung, die in krystallisierter Form abgeschieden wurde und bei $c = 2$, $t = 15°$, $l = 220$, nachdem die Ablenkung konstant geworden war, $\alpha_D = +1{,}99°$, also $[\alpha]^{15}/_D = +47{,}5°$ zeigte. Die Hydrolyse des l-Lichenidins erfolgte daher in dem Sinne:

$$\underset{\text{l-Lichenidin}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = 2\,\underset{\text{d-Glucose}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Cetraria islandica (*L.*).

Nach Zopf[1]) ist die Proto-α-lichesterinsäure identisch mit Protolichesterinsäure, trotz der Differenz von ca. 3,5 % im Kohlenstoffgehalt der beiden Säuren, indem er sich mit der Erklärung glaubte abfinden zu können, „auf was diese Differenz beruhe, das wisse er nicht“. Seit dieser 1907 aufgestellten Behauptung habe ich die fragliche Flechte von verschiedener Herkunft wiederholt jedes Jahr untersucht und dabei stets Proto-α-lichesterinsäure gefunden, mit Ausnahme von zwei Proben, welche eine Säure lieferten, die nach ihrer prozentischen Zusammensetzung Protolichesterinsäure war, gleichwohl nach einigen Derivaten zu urteilen, nur Proto-α-lichesterinsäure, gemengt mit einer anderen nicht näher gekannten Substanz. Zu

[1]) Zopf, Flechtenstoffe S. 15 (1907).

dem gleichen Urteil kam ich schon früher[1]), wobei freilich die Protosäure durch Überhitzung hauptsächlich in α-Lichesterinsäure übergeführt wurde.

Proto-α-lichesterinsäure.

In Kürze wiederhole ich die Darstellung dieser Säure. Die unzerkleinerte oder grobzerkleinerte Flechte (je etwa 250 g) wird am Rückflußkühler mit Äther extrahiert und die Ätherlösung von 4 Extraktionen (ca. 1 Liter) durch Destillation (auf etwa 200 ccm) konzentriert, die Lösung bei niederer Temperatur 12 Stunden stehen gelassen, die abgeschiedene Fumarprotocetrarsäure sodann abfiltriert und das Filtrat wiederholt mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbicarbonat gewaschen, bis die Ätherlösung vollkommen entsäuert ist. Sodann wird die gesamte Waschflüssigkeit mit Salzsäure übersättigt, mit Äther ausgeschüttelt und letzterer bei etwa 30° freiwillig verdunsten gelassen. Der hierbei verbleibende krystallinische Rückstand wird mit etwas Benzol verrührt, dieses nach 12 Stunden abgesaugt, die Masse mit wenig kaltem Benzol nachgewaschen, dann mit Benzol auf 60—70° erwärmt und bei dieser Temperatur der ungelöst gebliebene Rest von Fumarprotocetrarsäure abfiltriert. Die beim Erkalten sich ausscheidende Säure wird nach 12 Stunden von der Mutterlauge getrennt, nochmals aus Benzol von 60—70° umgelöst und nun in der geringsten Menge heißen Eisessigs gelöst, aus welchem sich die Proto-α-lichesterinsäure beim Erkalten in prächtigen atlasglänzenden Blättern abscheidet.

Ich gebe hier nur die Analysen, zu welchen die Säure in einem Cyclus von Versuchen aus einer Probe Flechte diente, die mittels Kaliumbicarbonat (I.—V.) und nach dem Verfahren von Zopf (VI., VIII.) dargestellt war, ferner die Analysen von meinem langjährigen Vorrat von dieser Säure (VIII., IX.) und endlich die Analyse (X.) der Säure, die jüngst (1916) aus einer von Cäsar und Loretz, Halle, bezogenen Probe von *Cetraria islandica* nach dem obigen Verfahren dargestellt war. Das Material I. wurde nach dem Vorgange von Zopf öfter aus Benzol umkrystallisiert. Die lufttrocknen Präparate wurden,

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 347 (1900); 92, 460 (1915).

wenn nicht besonders angegeben, im Exsiccator getrocknet, wobei kein Verlust stattfand, ebenso wenn bei 90° getrocknet.

I. 0,2215 g, aus Eisessig krystallisiert, gaben 0,584 g CO_2 und 0,105 g H_2O.

II. 0,2515 g, vorige viermal aus reinem Benzol umkrystallisiert gaben 0,616 g CO_2 und 0,216 g H_2O.

III. 0,2520 g, desgleichen, gaben 0,618 g CO_2 und 0,214 g H_2O.

IV. 0,255 g, achtmal aus Benzol umkrystallisiert, gaben 0,6185 g CO_2 und 0,211 g H_2O.

V. 0,231 g aus der Mutterlauge von II., III. durch Verdunsten derselben und einmalige Krystallisation aus Benzol erhalten, gaben 0,5645 g CO_2 und 0,1955 g H_2O.

VI. 0,2155 g nach Zopfs Verfahren dargestellt, bei 90° getrocknet, gaben 0,5325 g CO_2 und 0,1825 g H_2O.

VII. 0,2045 g aus der Benzolmutterlauge von VI. durch Kaliumbicarbonat etc. gewonnen, bei 90° getrocknet, gaben 0,501 g CO_2 und 0,1698 g H_2O.

VIII. 0,262 g von einem Teil des Vorrats an fraglicher Säure, aus konzentrierter Lösung in Benzol erhalten, gaben 0,616 g CO_2 und 0,222 g H_2O.

IX. 0,253 g, das vorige Material aus verdünnter Benzollösung erhalten, gaben 0,6145 g CO_2 und 0,2175 g H_2O.

X. 0,1885 g, wie oben angegeben dargestellt, gaben 0,4570 g CO_2 und 0,154 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{30}O_5$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.
C	66,20	66,11	66,84	66,81	66,15	66,63 %
H	9,26	9,34	9,61	9,54	9,26	9,46 „
	$C_{18}H_{30}O_5$:	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
C	66,20	67,39	66,81	66,20	66,24	66,09 %
H	9,26	9,48	9,29	9,45	9,61	9,37 „ .

Bei der betreffenden Molekulargewichtsbestimmung, durch Neutralisation der acetonischen Lösung der Säure mit n/10-KOH-Lösung ermittelt, ergab sich M = 320—326, während die obige Formel 326,2 verlangt. Der Schmelzpunkt aller dieser aus schönen Blättchen bestehenden Proben wurde bei 107—108°, meist 108°, gefunden. Bei längerem Erhitzen findet eine niedrigere Schmelzung, bis herunter zu etwa 92°, unter Veränderung der Säure statt, wobei sich insbesondere Dilichesterinsäure bildet. Beispielsweise gaben 1,16 g Säure, 1 Stunde lang auf 108 bis 110° erhitzt, 0,538 g = 46,4 % Dilichesterinsäure. Die von letzterer getrennte Säure schmolz bei 110° und bestand aus noch unveränderter Protosäure und aus α-Lichesterinsäure; bei

dem abermaligen Schmelzen bei 110° bildete sich wieder Dilichesterinsäure, jedoch bedeutend weniger als das erste Mal.

Bei 80° findet keine Veränderung der krystallisierten Säure statt, auch nicht bei 90°, wenn nicht über 10 Minuten lang erhitzt wurde, sofort aber beim Schmelzen. Mit dem Beginn des Schmelzens nimmt die Veränderung ihren Anfang, wobei α-Lichesterinsäure und Dilichesterinsäure entstehen. Diese Umgruppierung der Säure ist also Folge ihrer Formänderung. Andererseits kann man die Lösungen der Säure in Chloroform, Aceton, Alkohol oder Benzol 4 Stunden lang, die in Äther tagelang kochen und die in Eisessig mehrere Stunden lang auf 80—90° erhitzen, ohne befürchten zu müssen, daß sich dabei die Säure verändert, werden aber diese Lösungen auf dem Sand- oder Wasserbade konzentriert, so tritt bei starker Konzentration derselben eine mehr oder weniger durchgreifende Umlagerung der Säure in Dilichesterinsäure und α-Lichesterinsäure ein, so zwar, daß dazu schon eine niedrigere Temperatur als die Siedetemperatur von Aceton, Alkohol oder Benzol oder der Temperatur von 80—90° für die Eisessiglösung genügt. Um daher die Säure vollkommen unverändert zu erhalten, ist es erforderlich, die konzentrierte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur bzw. bei einer nicht über 45° betragenden Temperatur in flachen Gefäßen verdunsten zu lassen. Offenbar hängt der Grad der Veränderung der Säure nicht allein von der Temperatur, sondern auch von der Zeit ab.

Bezüglich des optischen Verhaltens der Proto-α-lichesterinsäure bemerke ich, daß bei $c = 2$ in Chloroform $[\alpha]^{15}/_{D} = +14{,}1°$ gefunden wurde, in jüngster Zeit $+13{,}4°$, früher $+13{,}8°$, also im Mittel $[\alpha]^{15}/_{D} = +13{,}8°$.

Die Proto-α-lichesterinsäure reduziert in essigsaurer Lösung, sowie in Sodalösung sofort Kaliumpermanganatlösung.

Bei der Behandlung mit Acetanhydrid bei 90—100° verwandelt sich diese Säure bald in α-Lichesterinsäure ohne Gewichtsänderung, beim 6 stündigen Kochen zersetzt sich ihre Lösung in 10 prozent. Kaliumhydroxyd in Lichestronsäure, $C_{17}H_{34}O_4$, und CO_2. Wahrscheinlich erfolgt letztere Reaktion in zwei Phasen:

$$\text{I.}\quad C_{18}H_{36}O_5 = C_{17}H_{30}O_3 + CO_2.$$

$$\text{II.}\quad C_{17}H_{30}O_3 + H_2O = C_{17}H_{34}O_4.$$

Dieser Vorgang läßt sich allerdings nur bei der Behandlung der Säure mit Baryumhydroxyd beobachten. Wird (1 g) Säure mit (4 g) Baryumhydroxyd, letzteres in (200 ccm) Wasser gelöst, $^1/_2$ Stunde lang gekocht, das Ungelöste mit Salzsäure übersättigt und das Abgeschiedene mit Äther extrahiert, so hinterläßt nun dieser bei seiner Verdunstung einen gegen 83° schmelzenden krystallinischen Rückstand, der in Äther gelöst an Kaliumbicarbonatlösung bei 82° schmelzende Lichestronsäure, $C_{17}H_{32}O_4$, abgibt, während Lichestron, $C_{17}H_{30}O_3$, gelöst bleibt. Bisweilen fehlt letzteres, da sich dasselbe wohl unter dem Einflusse des Baryumhydroxyds ganz in die Lichestronsäure verwandelte.

Über die Salze der Proto-α-lichesterinsäure habe ich früher schon berichtet. Dazu habe ich nur noch anzuführen, daß das Kaliumsalz dieser Säure, welches beim Verdunsten seiner wäßrigen Lösung als durchscheinender Firnis zurückbleibt, allmählich krystallinisch wird. Das Salz löst sich leicht in kaltem Wasser; in der mäßig konzentrierten Lösung erzeugt dann Salmiaklösung gallertartige Fällung, während die verdünnte Lösung auf Zusatz von etwas Salmiaklösung zunächst klar bleibt, jedoch nach kurzer Zeit gallertartig erstarrt.

α-Lichesterinsäure.

Diese Säure kommt nicht in der *Cetraria islandica* vor, sie bildet sich aus Proto-α-lichesterinsäure aber neben Dilichesterinsäure, wenn das ätherische Extrakt der Flechte einer 45° übersteigenden Temperatur, z. B. im Wasserbade, längere Zeit ausgesetzt wird. Bei kürzerer Zeit ist jedoch diese Umwandlung der Proto-α-lichesterinsäure nur eine partielle. Diese Umwandlung jener Säure tritt auch ein, wenn ihre konzentrierte Auflösung in Benzol, Chloroform, Alkohol, Aceton oder Eisessig längere Zeit bei etwa 48° erhitzt wird oder wenn diese Lösungen bei dieser Temperatur verdunstet werden. Schwach erwärmter Eisessig scheidet aus diesem Rückstand Dilichesterinsäure ab und löst die entstandene α-Lichesterinsäure zusammen mit der noch unveränderten Säure, welches Gemisch man am besten mit Acetanhydrid behandelt, wobei die noch unveränderte Säure in α-Lichesterinsäure übergeht.

Die α-Lichesterinsäure überhaupt bildet sich ohne jedes Nebenprodukt bei der Einwirkung von Acetanhydrid (4—8 Teile) auf Proto-α-lichesterinsäure (1 Teil) bei 90—100° bei einer Dauer von 2 Stunden. Die Lösung wird sodann unter Zusatz von wenig Wasser bei 50° verdunstet, die sich ausscheidende Säure aus heißem Eisessig unter Zusatz von heißem Wasser umgelöst und schließlich aus heißem verdünnten Alkohol umkrystallisiert.

Die α-Lichesterinsäure bildet kleine Blättchen, welche bei 124° schmelzen.

0,181 g, bei 100° getr., gaben 0,442 g CO_2 und 0,1505 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{30}O_5$:		Gefunden:
C	66,20	66,62 %
H	9,26	9,50 „ .

Die α-Lichesterinsäure löst sich sehr leicht in erwärmtem Eisessig und reduziert in dieser Lösung im Gegensatz zu der Proto-α-lichesterinsäure überaus träge. Sie ist optisch aktiv; bei $c = 2$, $t = 15°$ wurden früher in Chloroform $[\alpha]^{15}/_{D} = + 27{,}9°$ gefunden, dann unter den gleichen Verhältnissen + 29,3° und jetzt + 28,9° beobachtet, im Mittel also $[\alpha]^{15}/_{D} = + 28{,}7°$.

Wird die Säure in acetonischer Lösung mit Kaliumhydroxyd neutralisiert und diese Lösung bei niederer Temperatur verdunstet, so bleibt zunächst ein amorpher, durchscheinender Rückstand, der aber allmählich strahlig krystallisiert und sich leicht in Alkohol oder Wasser löst. Die wäßrige Lösung dieses Salzes gibt auf Zusatz von Salmiaklösung eine Abscheidung zarter Nadeln des Ammoniumsalzes, das, wie früher schon angeführt, nach $C_{18}H_{29}O_5NH_4$ zusammengesetzt ist.

Bei dem Erhitzen der Säure für sich auf 124° oder in Lösung über 60° bildet sich keine Dilichesterinsäure. Bei dem Kochen ihrer Auflösung in 10 prozent. Kalilösung entsteht unter Abscheidung von CO_2 und Aufnahme von H_2O Lichestronsäure, $C_{17}H_{32}O_4$. Wird die α-Lichesterinsäure mit der vierfachen Menge Baryumhydroxyd, gelöst in der 200 fachen Menge Wasser, gekocht, so geht dieselbe zunächst in Lichestron, $C_{17}H_{30}O_3 = C_{18}H_{32}O_5 — CO_2$, über, welches dann mehr oder weniger Lichestronsäure, $C_{17}H_{30}O_3 + H_2O = C_{17}H_{32}O_4$, bildet, die beide in ätherischer Lösung durch wäßrige Kaliumbicarbonatlösung leicht getrennt werden können.

Die α-Lichesterinsäure, welche sich, wie schon angeführt, nicht in der *Cetraria islandica* vorfindet, bildet sich aber leicht aus der in dieser Flechte enthaltenen Proto-α-lichesterinsäure bei deren Darstellung, wenn nicht wie oben angegeben verfahren wird.

Protolichesterinsäure.

Die Angaben von Zopf[1]) in seinem Werke über Flechten bestimmen mich, das Geschichtliche über diese Säure kurz zusammenzufassen.

In meiner ersten Mitteilung über *Cetraria islandica* wurde eine fettartige Säure behandelt, welche nach ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften mit der Lichesterinsäure von Schnedermann und Knop[2]) übereinstimmte, mit Ausnahme, daß letztere Säure bei etwa 120° schmilzt, meine Säure schon bei 109—110°. Dieser Unterschied wurde einem verschiedenen Grad der Reinheit beider Säuren beigemessen: jedoch stellte sich bald heraus, daß meine Säure durch Acetanhydrid glatt in die Säure von Schnedermann und Knop übergeführt werden konnte, und daß einfach die erstere Säure dabei isomerisiert wurde.

Ein Jahr später gewann Zopf diese Säure aus *Cetraria cucullata* und fand ihren Schmelzpunkt bei 104—105°, während Vorländer[3]) an der von Zopf erhaltenen Säure ermittelte, daß dieselbe bei 70—80° nach vorherigem Schmelzen in eine wachsartige Masse übergehe, und daß sich das Molekulargewicht dieser Säure, durch Neutralisation mit Natronlauge ermittelt, zu 321 bzw. 328 beziffere, aus dem Silbergehalt des Silbersalzes aber zu 308,3. Ein Silbersalz von der Formel $C_{18}H_{29}O_4Ag$ verlangt 25,86% Ag (gefunden 25,99% Ag). Zu der Formel $C_{18}H_{30}O_4$ für fragliche Säure führte auch die wiederholte Untersuchung der *Cetraria islandica* aus Tirol und einer angeblich aus dem Fichtelgebirge stammenden Probe. Dagegen gab die in größerem Maßstabe ausgeführte Extraktion dieser Proben eine Säure vom Schmp. 122° und der Zusammensetzung $C_{18}H_{30}O_5$, also α-Lichesterinsäure, die offenbar bei der Darstellung durch Überhitzung entstanden war.

---

[1]) Zopf, Flechtenstoffe S. 15.

[2]) Ann. Chem. 55, 144 (1845). [3]) Ann. Chem. 306, 295 (1899).

Zopf stellte seine Säure aus *Cetraria cucullata* 1902 mehrmals dar, fand sie übereinstimmend mit der der *Cetraria islandica*, bezeichnete sie als neu und nannte dieselbe Protolichesterinsäure. Die Zusammensetzung dieser Säure lag aber so nahe der Proto-α-lichesterinsäure, daß nahe gelegt war, diese neue Säure sei im wesentlichen Proto-α-lichesterinsäure, welche aus der Flechte vom Brocken erhalten und von mir Roh-γ-lichesterinsäure bezeichnet wurde. Gleichwohl sollte die nach $C_{18}H_{32}O_5$ zusammengesetzte Säure nach Zopf bei verschiedener Behandlung Dilichesterinsäure, Lichesterinsäure, $C_{19}H_{32}O_4$, und Lichesterylsäure, $C_{18}H_{34}O_3$, geben. Jedoch beschränkte sich Zopf nur auf die Ermittelung einiger Eigenschaften dieser Säuren; es ist daher bei den letzteren beiden Säuren nicht ausgeschlossen, daß jene Säuren α-Lichesterinsäure bzw. Lichestronsäure waren. Allerdings zog Zopf seine früheren analytischen Daten zurück und setzte dafür die von Rave an neu dargestelltem Material; es würde sich dann zwar die Bildung von Lichesterinsäure und Lichesterylsäure leicht erklären lassen, nicht aber die der Dilichesterinsäure.

Im weiteren Verfolg der bezüglichen Frage gelang es mir, aus der Flechte aus dem Stubaital zwar eine Säure darzustellen, welche der Formel $C_{18}H_{30}O_4$ gut entsprach, bei 106—108° schmolz, bei der Titration mit Kalilauge M = 309 gab und ein Baryumsalz lieferte, das, bei 120° getrocknet, nach $(C_{18}H_{29}O_4)_2Ba$ zusammengesetzt war, allein die nähere Untersuchung derselben, trotz mehrmaliger Wiederholung, führte nicht zu der gewünschten Aufklärung.

Inzwischen beobachtete ich eine Säure von gleicher Zusammensetzung im *Pycnothelia papillaria molariformis*, welche bei 111—112° schmolz und wohl wegen teilweiser Isomerisation in Chloroform $[\alpha]^{15}/_{D} = +23{,}9°$ zeigte. Diese Säure gab aber bei der weiteren Untersuchung α-Lichesterinsäure und Lichestronsäure, woraus folgt, daß dieselbe Proto-α-lichesterinsäure, gemengt mit einer nicht näher gekannten Säure, war.

Die seit etwa 9 Jahren betriebene Untersuchung der *Cetraria islandica* führte schließlich zu zwei Proben dieser Flechte, welche eine Säure lieferten, deren Zusammensetzung befriedigend zu der Formel $C_{18}H_{30}O_4$ für die Protolichesterinsäure stimmte. Die erste Probe (A) war *Lichen island. Ph. G. 5*

concis., die andere (B) *Lichen island. Ph. G. 5 depurat.* bezeichnet, A gab 0,25%, B 0,38% fraglicher Säure, die nach der Vorschrift S. 249 dargestellt war.

A. I. 0,2092 g, bei 80° getr., gaben 0,531 g CO_2 u. 0,182 g H_2O.
B. II. 0,2005 g, im Exsiccator getr., gaben 0,5085 g CO_2 und 0,1755 g H_2O.
B. III. 0,1995 g desgleichen gaben 0,4915 g CO_2 und 0,174 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{30}O_4$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	69,62	69,22	69,16	69,25 %
H	9,74	9,75	9,79	9,95 „ .

Diese Säure bildet schöne, atlasglänzende Blättchen vom Schmp. 108°, gleicht bezüglich ihrer Löslichkeit in Äther, Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig vollkommen der Proto-α-lichesterinsäure und gibt unter den gleichen Bedingungen wie jene Dilichesterinsäure. So wurden beispielsweise aus 0,923 g Säure, die mehrere Stunden lang in benzolischer Lösung einer Temperatur von 70—80° ausgesetzt war, dann beim Verdunsten bei ca. 60° ein öliger Rückstand erhalten, der beim Erkalten rasch zu langen, glashellen Nadeln erstarrte und bei der Behandlung mit Eisessig 0,441 g = 47,77% Dilichesterinsäure gab. Die aus der Eisessiglösung erhaltene Säure bildete kleine, gegen 120° schmelzende Blättchen, welche bei der abermaligen Verdunstung ihrer Auflösung in Benzol bei 60° einen krystallinischen Rückstand lieferten, der frei von Dilichesterinsäure war.

Die Auflösung dieser Säure in Chloroform ergab bei $c = 2$ $[\alpha]^{15}/_D = +13{,}1°$. Salkowski[1]) fand für die Protolichesterinsäure bei $p = 2{,}23$ $[\alpha]^{19{,}5}/_D = +12{,}1°$.

Die Säure aus A wurde mit der 4fachen Menge Acetanhydrid 2 Stunden lang auf 90—100° erhitzt, die Lösung alsdann unter Zusatz von etwas Wasser verdunstet und die ausgeschiedene Krystallisation aus wenig heißem Eisessig umgelöst. Es wurde so eine aus kleinen weißen Blättchen bestehende Krystallisation erhalten, die bei 124—125° schmolz. Die Säure von B wurde mit dem 6fachen Gewicht Acetanhydrid 4 Stunden lang bei 90—100° erhitzt, dann, wie oben angegeben verfahren,

[1]) Ann. Chem. 324, 41 (1902).

eine Krystallisation von gleichem Verhalten wie dem aus A erhaltenen der Säure.

I. 0,1592 g, aus Säure A dargestellt, bei 100° getrocknet, gaben 0,406 g CO_2 und 0,1405 g H_2O.
II. 0,1880 g, aus Säure B dargestellt, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,480 g CO_2 und 0,1675 g H_2O.

Diese Werte stimmen annähernd zu denen, welche Sinnbold[1]) und Böhme[2]) bei ihrer Lichesterinsäure erhielten, besser jedoch zu den bei A und B erhaltenen Werten. Sinnbold stellte für seine Säure die Formel $C_{19}H_{32}O_4$ auf, aus dem Obigen würde aber $C_{18}H_{30}O_4$ zu folgern sein.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_{19}H_{32}O_4$:	$C_{18}H_{30}O_4$:	I.	II.
C	70,33	69,62	69,11	69,62 %
H	9,94	9,74	9,82	9,96 „ .

Die erstere Säure wurde mit verdünnter Natronlauge neutralisiert, durch Wechselzersetzung mit Salmiak das Ammoniumsalz dargestellt, dasselbe einmal aus heißem Wasser umkrystallisiert und nun daraus in bekannter Weise die Säure wieder dargestellt, welche, aus heißem Eisessig unter Zusatz von heißem Wasser umkrystallisiert, eine weiße, aus kleinen Blättchen bestehende Masse bildete, deren Schmelzpunkt bei 124—125° lag.

I. 0,178 g, im Exsiccator getr., gaben 0,424 g CO_2 u. 0,1433 g H_2O.
II. 0,1432 g, bei 90° getr., gaben 0,3505 g CO_2 und 0,122 g H_2O.

Diese Resultate entsprechen nun nicht der erwarteten Formel $C_{18}H_{30}O_4$ der Lichesterinsäure, sondern der Formel $C_{18}H_{30}O_5$, d. h. der der α-Lichesterinsäure.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{18}H_{30}O_5$:	I.	II.
C	66,20	66,84	66,75 %
H	9,26	9,27	9,45 „ .

Auch die aus der Säure B gewonnene Säure gab mit Ammoniak ein schön krystallisiertes Salz, das dem vorerwähnten vollkommen glich, jedoch wegen zu geringer Menge nicht weiter untersucht werden konnte, mit Ausnahme, daß die

[1]) Arch. d. Pharm. 236, 504 (1898).
[2]) Arch. d. Pharm. 241, 4 (1903).

Schmelzpunktbestimmung der in solcher Weise gereinigten Säure 124° für dieselbe ergab.

Der noch verbleibende Rest der Protolichesterinsäure B (1 g) wurde nun mit 40 ccm 10 prozent. Kalilauge 6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, die erkaltete Lösung mit Salzsäure übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt, der beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand gab, welcher, in heißem Aceton aufgenommen, nach Zusatz von heißem Wasser bis zu beginnender Trübung eine hübsche, bei 84—85° schmelzende Krystallisation lieferte, die sich unter Zurücklassung von 0,097 g Dilichesterinsäure leicht in schwach erwärmtem Eisessig löste. Beim Erkalten der letzteren Lösung schieden sich weiße Blättchen vom Schmp. 83—84° ab. Die Analysen führen zur Formel $C_{17}H_{42}O_4$, zu der der Lichestronsäure.

I. 0,171 g, im Exsiccator getrocknet, dann auf 85° erhitzt, wobei kein Verlust stattfand, gaben 0,4235 g CO_2 und 0,1595 g H_2O.
II. 0,1848 g, im Exsiccator getr., gaben 0,4605 g CO_2 u. 0,172 g H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{32}O_4$:	Gefunden: I.	II.
C	67,94	67,54	67,96 %
H	10,74	10,43	10,41 „ .

Die Bildung der Lichesterylsäure von Sinnbold und Böhme, die erwartet wurde, trat somit nicht ein. Dagegen folgt aus diesen Resultaten, daß die von mir in letzter Zeit erhaltene Protolichesterinsäure im wesentlichen aus Proto-α-lichesterinsäure bestand. In was der Gemengteil bestand, welcher den Kohlenstoffgehalt dieser Säure um mehrere Prozente erhöhte, konnte nicht ermittelt werden, ebensowenig bei der Lichesterinsäure von Schnedermann und Knop, da, wie früher schon dargetan, die Flechte vom Brocken eine Säure von der Formel $C_{18}H_{30}O_5$ lieferte. Da nach Zopf die Protolichesterinsäure beim Schmelzen zum Teil in Dilichesterinsäure übergeht und dieser Übergang einfach die Polymerisation der Säure $C_{18}H_{30}O_5$ bedeutet, so sprechen diese Tatsachen gegen die Individualität der Protolichesterinsäure.

Dilichesterinsäure.

Diese Säure findet sich anscheinend nicht in der *Cetraria islandica* vor, sie entsteht aber leicht aus der Proto-α-liche-

sterinsäure durch Überhitzung ihrer Lösungen, namentlich aber beim Schmelzen der Säure. Die Trennung der Dilichesterinsäure von der Proto-α-lichesterinsäure bzw. die Abscheidung derselben aus ätherischer Extraktlösung erfolgt zweckmäßig durch Schütteln dieser Lösung mit einer wäßrigen Lösung von Kalium- oder Natriumbicarbonat, wobei das Kalium- bzw. Natriumsalz als flockige Abscheidung erhalten wird. Einfacher kommt man zu diesem Ziele, wenn man die Proto-α-lichesterinsäure schmilzt; die Masse wird dann mit Eisessig schwach erwärmt, wobei die Dilichesterinsäure ungelöst bleibt.

Die Dilichesterinsäure löst sich sehr leicht in Benzol, eine Trennung derselben von Proto-α-lichesterinsäure oder α-Lichesterinsäure wird jedoch durch Benzol nicht erreicht, weil sie mit diesen Säuren zusammen krystallisiert, dagegen leicht durch Eisessig, nur darf man die Krystallisation aus Eisessig durch Zusatz von Wasser nicht beschleunigen, da andernfalls die geringe Menge Dilichesterinsäure, welche Eisessig gelöst enthält, zum größeren Teil sich dann mit abscheidet.

Paralichesterinsäure,

welche ich insbesondere bei der Untersuchung der Flechte vom Brocken beobachtete, habe ich in den letzten 9 Jahren in der Flechte von anderer Herkunft nicht beobachtet. Leider war es mir nicht möglich, die fragliche Flechte auf dem Brocken von neuem sammeln zu lassen.

Cetrarinin, Cornicularin.

Mit dem Namen Cetrarinin habe ich früher[1]) einen Körper bezeichnet, den ich wiederholt aus *Lichen island. concis.* erhielt und nach $C_7H_{12}O$ zusammengesetzt fand, ihm aber wegen seiner Ähnlichkeit mit Cornicularin[2]) die Formel $C_{28}H_{48}O_4$ gab. Der fragliche Körper bleibt in der entsäuerten Ätherlösung, wie solche bei der Extraktion der Flechte erhalten wird, gelöst. Wurde diese Lösung langsam verdunsten gelassen, so hinterblieb ein halbkrystallinischer Rückstand, aus welchem warmes

[1]) Biochemisches Handlexikon 7, 51.
[2]) Dies. Journ. [2] 83, 73 (1911); 92, 463 (1915).

Ligroin, in kleinen Mengen angewandt, nach und nach grüne Schmieren und eine wachsartige, gegen 98° schmelzende Substanz aufnahm, körnige Krystallisationen in der Hauptsache ungelöst ließ. Durch Umlösen dieser Krystallisation aus wenig heißem Eisessig unter Zusatz von heißem Wasser wurde diese Substanz rein erhalten und bildete ein weißes, krystallinisches, bei 228° schmelzendes Pulver, dessen alkoholische Lösung weder blaues Lackmuspapier veränderte, noch mit wenig Eisenchlorid irgendwelche Farbe gab.

0,0302 g, bei 100° getr., gaben 0,0827 g CO_2 und 0,0297 g H_2O.

Berechnet für $4C_7H_{12}O = C_{28}H_{48}O_4$:		Gefunden:
C	74,9	74,6 %
H	10,8	11,0 „ .

Diese Substanz würde sich hiernach vom Cornicularin durch einen Mehrgehalt von 4 Atomen H und Wenigergehalt von 1 Atom O unterscheiden. Leider war der Gehalt der Cetrarie an diesem Körper so gering, daß ich mich auf die vorstehenden Angaben darüber beschränken muß.

Im Verlaufe der weiteren Untersuchung dieser Cetrarie erhielt ich eine Probe davon aus Frankfurt, die bei gleicher Behandlung, wie oben angegeben, eine Krystallisation in geringer Menge gab, welche durch Behandlung mit schwach erwärmtem Eisessig in einen darin leicht löslichen und einen darin schwer löslichen Anteil zerlegt werden konnte. Der Letztere wurde durch Umlösen aus der geringsten Menge heißen Eisessigs gereinigt und bildete ein weißes, krystallinisches Pulver, das bei 224° schmolz und dessen neutral reagierende alkoholische Lösung mit wenig Eisenchlorid ebenfalls keine Färbung gab.

0,0531 g, bei 100° getr., gaben 0,1412 g CO_2 und 0,0468 g H_2O = 72,52 % C und 9,86 % H.

Anscheinend lag Cornicularin, $C_{28}H_{44}O_5$, vor, das 72,98 % C und 9,83 % H verlangt.

Leider war es mir auch hier wegen Mangel an Material nicht möglich, dies sicher zu entscheiden. Aus dem gleichen Grunde mußte von der Untersuchung der in warmem Eisessig leicht löslichen Partie der anfänglichen Krystallisation abgesehen werden.

Fumarprotocetrarsäure.

Meine Untersuchungen der *Cetraria islandica* hatten ergeben, daß die Fumarsäure nicht frei in dieser Flechte vorkommt, sondern in Verbindung, und zwar zunächst in der mit Protocetrarsäure, von welcher 3—4% in fraglicher Flechte gefunden wurden, welche durch Aceton leicht der Flechte entzogen werden kann. Wendet man dagegen zur Extraktion der Flechte Alkohol an, so wird diese Verbindung zum Teil zersetzt, indem die Protocetrarsäure mehr oder weniger äthyliert wird. Nimmt man gleichzeitig Kaliumcarbonat hinzu, wie Schnedermann und Knop getan haben, so erfolgt diese Zersetzung zunächst in Diäthylprotocetrarsäure[1]) und Fumarsäure, welche beide an Kalium gebunden sind:

$$C_{62}H_{46}O_{33} + C_2H_5.OH = 2C_4H_4O_4 + C_{54}H_{50}(C_2H_5)_2O_{27},$$

und wovon die letztere Säure beim weiteren Erhitzen mit Alkohol in Triäthylprotocetrarsäure, die Cetrarsäure, übergeht. Die Cetrarsäure ist also entgegen den Angaben in einigen in letzterer Zeit erschienenen Mitteilungen nicht in fraglicher Cetrarie enthalten, sondern entsteht erst, wenn versucht wird, die bitter schmeckende Säure dieser Flechte unter Anwendung von Alkohol darzustellen. Wird Kaliumcarbonat und anstatt Alkohol reines Aceton angewandt, so erhält man Kaliumfumarat und Kaliumprotocetrarat, wovon letzteres im Aceton gelöst bleibt und auf Zusatz von Essigsäure Protocetrarsäure liefert. Bei Abwesenheit von Kaliumcarbonat wird durch Aceton aus der Flechte Fumarprotocetrarsäure extrahiert, die sich bei der Extraktion und dem folgenden Erkalten der Lösung bis auf einen kleinen Teil abscheidet, welch letzterer noch, wenn auch durch grüne, harzige Stoffe verunreinigt, beim Abdestillieren des Acetons bis auf einen kleinen Rest gewonnen werden kann. Wird die Mutterlauge hiervon vollends vom Aceton befreit, der Rückstand mit Wasser ausgekocht und die Lösung zur Trockne verdampft, so resultiert eine gelbliche Krystallisation, die durch

[1]) Dies. Journ. [2] 70, 476 (1904) ist bei Diäthylprotocetrarsäure die Siedepunktserhöhung 0,12° und 0,25° angegeben, es muß aber heißen 0,0075° bzw. 0,0157°.

Umlösen aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle farblose, nadelförmige Krystalle liefert. Diese Krystalle schmelzen gegen 100° unter Verlust von Krystallwasser und bestehen aus saurem fumarsauren Kalium.

0,1973 g bei 100° entwässerter Substanz gaben 0,223 g CO_2, 0,045 g H_2O und 0,0606 g K_2O.

Berechnet für $C_4H_3O_4K$:		Gefunden:
C	31,14	30,82 %
H	1,96	2,55 „
N	25,30	25,49 „ .

Salzsäure und Äther scheiden aus diesem Salze Fumarsäure ab, welche beim Verdunsten des Äthers als weiße Krystallmasse zurückbleibt.

Der Gehalt der Flechte an diesem Salze wurde in einem Versuche zu 0,4 % bestimmt. Die Fumarsäure ist demnach in fraglicher Flechte an Protocetrarsäure und an Kalium gebunden; wenigstens ließen sich andere Verbindungen dieser Säure in bezeichneter Cetrarie nicht nachweisen.

Die Kohlenhydrate der isländischen Cetrarie.

Die fragliche Flechte enthält verschiedene Kohlenhydrate, von denen ein Teil in kochendem Wasser leicht löslich ist, der andere darin schwer löslich oder unlöslich. Als in kochendem Wasser leicht löslich wurden bis jetzt in der Literatur Lichenin und Isolichenin unterschieden; ich unterscheide zwischen Lichenin, d-Lichenidin und Lichenoin, wovon die beiden letzten Körper als Bestandteile des biherigen Isolichenins aufzufassen sein dürften.

Lichenin.

Die mit Äther und Aceton extrahierte Flechte wird mit der 20 fachen Menge Wasser ½ Stunde lang gekocht, dann die Lösung abgeseiht, diese Prozedur einmal wiederholt, die gesamte Lösung bei gelinder Temperatur bis zu beginnender Hautbildung abgedunstet und dann gefrieren gelassen, so zwar, daß die Lösung eben durch Eis durchsetzt ist. Sodann wird das Eis zertrümmert und bei niederer Temperatur durch Filtration vom flüssigen Teil getrennt, auch mit etwas eiskaltem Wasser nachgewaschen, sodann das Eis aufgetaut

und das sich dabei abscheidende Lichenin abfiltriert. Das Lichenin wird nochmals in heißem Wasser gelöst und die schwach trübe Lösung heiß filtriert, welche dann beim Erkalten gelatiniert. Das so abgeschiedene Lichenin wird durch Absaugen möglichst vom flüssigen Anteil getrennt, dann mit 93 prozent. Alkohol angerührt, von neuem abgesaugt, dieses mit absolutem Alkohol und dann mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und Äther und schließlich mit Äther angerührt und abgesaugt.

Das in solcher Weise erhaltene Lichenin hinterließ beim Verbrennen etwas Asche. Um es von den anorganischen Bestandteilen zu befreien, wurde es in 25 prozent. Salzsäure kalt gelöst, die alsbald durch Asbest filtrierte Lösung mit Alkohol gefällt und diese Fällung in derselben Weise gradatim mit Alkohol, mit Alkoholäther und schließlich mit Äther, wie oben angegeben, behandelt. Es wurde so eine grauweiße Masse erhalten, welche aus Brocken und Pulver bestand und beim Zerreiben ein fast weißes Pulver lieferte.

0,246 g, bei 100° getr., gaben 0,398 g CO_2 und 0,137 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_{10}O_5$:		Gefunden:
C	44,12	44,12 %
H	6,22	6,24 „ .

Bei $c = 1$ und 1 Mol. KOH oder $Na_2B_4O_7$ in wäßriger Lösung, $t = 15°$ und $l = 220$ wurde keine Ablenkung der Ebene des polarisierten Lichtes bemerkt. Das Lichenin ist daher optisch inaktiv, wie schon von Hönig und Schubert[1]), sowie von Ulander[2]) gefunden wurde. Mit Jod zeigt es keine Färbung, die Reaktion mit Salzsäure auf Pentosan fiel in Übereinstimmung mit Escombe[2]) negativ aus. Von 5 prozent. Schwefelsäure wird es beim Kochen rasch zu d-Glucose hydrolysiert, Mannose und d-Galaktose bilden sich nicht dabei.

Wird das Lichenin über 120° hinaus erhitzt, so beginnt es sich gegen 250° zu färben und schmilzt gegen 280°, ohne zu schäumen, zersetzt sich aber dabei zu einer rotbraunen Masse.

---

[1]) Monatshefte für Chemie, 8, 455 (1888).

[2]) Dessen Dissertation: Untersuchungen über die Kohlenhydrate der Flechten. 1905.

d-Lichenidin.

Die ausgefrorene Lösung (S. 262) wurde sukzessiv mit starkem Alkohol vermischt, solange noch ein weißer flockiger Niederschlag entstand, dieser nach 24 Stunden abfiltriert, in Alkohol verteilt, abermals abfiltriert, noch mit starkem Alkohol nachgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Es wurde so die Substanz in weißen Brocken erhalten, die sich leicht zu einem weißen Pulver zerreiben ließen. Indes enthielt dieses Pulver noch 2,5 % anorganische Stoffe. Es wurde deshalb dieses Pulver in 25 prozent. Salzsäure gelöst, diese Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser und Alkohol gefällt und der Niederschlag in derselben Weise mit Alkohol behandelt, wie oben angegeben.

I. 0,2335 g, bei 100° getr., gaben 0,3655 g CO_2 und 0,135 g H_2O.
II. 0,2185 g desgleichen gaben 0,337 g CO_2 und 0,125 g H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{22}O_{11}$:	Gefunden: I.	II.
C	42,08	42,34	42,06 %
H	6,48	6,46	6,45 „ .

Die bei 100° getrocknete Substanz verliert selbst bei 120° nichts von ihrem Gewicht. Gegen 240° beginnt sie sich zu bräunen, bläht sich gegen 250° auf und schmilzt bei 270 bis 280° zu einer dunkelrotbraunen Masse. Mit Jod gibt sie keine Färbung. Bei $c = 2$ in Wasser, unter Zusatz von 1 Mol. Borax gelöst, $t = 15°$ und $l = 220$ zeigt es $\alpha_D = +0{,}68°$, woraus also $[\alpha]^{15}/_D = +15{,}4°$ folgt. Es löst sich leicht in heißem Wasser; diese Lösung gelatiniert nur beim Erkalten, wenn sie sehr stark konzentriert ist.

Wird es mit 5 prozont. Schwefelsäure gekocht, so entsteht als einziges Produkt d-Glucose: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6$.

Lichenoin.

Wurde das Filtrat von der ersten alkoholischen Fällung des d-Lichenidins mit dem doppelten Volumen 93 prozent. Alkohols vermischt, so schied sich eine dichte Masse ab, die sich bald zusammenzog. Die darüberstehende Flüssigkeit wurde abgegossen und die Masse mit kaltem Wasser behandelt, worin sie sich bis auf einige Häutchen rasch löste. Die Lösung war

jedoch trüb und ließ sich auch nicht durch wiederholtes Filtrieren klären. Die Lösung wurde nun mit Alkohol vermischt, wobei eine fädige Fällung entstand, die sich bald auf dem Boden des Gefäßes als eine dichte Masse ablagerte.

Diese Substanz, welche zwischen Fließpapier gepreßt, sich zu Platten drücken ließ, fadenziehend und elastisch wie etwa Kautschuk war, löste sich leicht in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem Wasser und färbte sich mit Jod schön blau. Frisch gepreßt sind diese Platten von Farbe grau, lassen sich zu Fäden ausziehen, verlieren aber letztere Eigenschaft allmählich beim Trocknen an der Luft und werden schließlich so hart, daß mit dem Fingernagel kaum Eindrücke in dieselben gemacht werden können. Mit der Härtung dieser Substanz geht gleichzeitig deren Elastizität verloren.

Behufs der Analyse wurden diese Platten in sehr dünne Streifen zerschnitten und nachdem deren Gewicht beim Trocknen an der Luft konstant war, diese Streifen bei 100° getrocknet. Dabei gaben 0,1963 g 0,0356 g H_2O ab. Ferner gaben:

0,1604 g, bei 100° getr., 0,2613 g CO_2 und 0,0952 g H_2O.

Daraus folgt für die lufttrockene Substanz die einfache Formel $C_6H_{10}O_5 + 2H_2O$, für die bei 100° getrocknete $C_6H_{10}O_5$, die ich aus dem weiter unten angeführten Grunde verdoppele.

Berechnet für $C_{12}H_{20}O_{10} + 4H_2O$:		Gefunden:
$4H_2O$	18,18	17,98 %
	$C_{12}H_{20}O_{10}$:	
C	44,42	44,42 %
H	6,22	6,50 „ .

Die wäßrige Lösung des bei 100° getrockneten Lichenoins färbt sich mit Jod blau, indes nicht so intensiv wie die der lufttrockenen Substanz. Diese Lösung ist geschmacklos, vergährt nicht und gibt mit Tannin keine Fällung. Bei $c = 0{,}944$ (wasserfrei), $t = 18°$, $l = 100$ wurde $\alpha_D = +1{,}98°$ beobachtet, woraus $[\alpha]^{18}/_D = +202{,}7°$ folgt.

Bei dem 10 stündigen Erhitzen der wäßrigen, mit 5 proz. Schwefelsäure versetzten Lösung auf 80—90° war die Hydrolyse dieser Substanz noch unvollständig; erst nach 4 stündigem Kochen der Lösung am Rückflußkühler wurde die vollständige Hydrolyse derselben erreicht. Die Lösung wurde sodann mit Baryumhydroxyd neutralisiert und gab nun beim Verdunsten einen zunächst sirupartigen Rückstand, der nach einigen Wochen

aber krystallinisch erstarrte. Alkohol schied hieraus ein weißes Pulver ab, das im hohen Grade hygroskopisch war, sich leicht und mit neutraler Reaktion in Wasser löste und sich im Polarimeter als inaktiv erwies.

0,1687 g, bei 95° getrocknet, gaben 0,183 g CO_2, 0,070 g H_2O und 0,053 g BaO.

Berechnet für $(C_6H_{10}O_5)_2BaH_2O_2$:		Gefunden:
C	29,06	29,58 %
H	4,47	4,64 „
BaO	30,95	31,42 „ .

Die lufttrockene Verbindung bläht sich bei 95° auf und entwickelt dabei 10,26 % Wasser (0,188 g Substanz gaben 0,0193 g H_2O), entsprechend der Formel $(C_6H_{10}O_5)_2BaH_2O_2 + 3H_2O$ (ber. 9,84 % H_2O).

Die nach Abscheidung des Baryums verbleibende Substanz löst sich leicht in Wasser; diese Lösung reagiert sauer und hinterläßt beim Verdunsten einen farblosen Firnis.

Was dann die in Alkohol lösliche Substanz dieses Hydrolysats betrifft, so bestand diese aus d-Glucose, welche aus ihrem bei 206° schmelzenden Osazon erkannt wurde. Beim Verdunsten der Lösung krystallisierte der Rückstand in bekannten Formen. Die Menge der erhaltenen d-Glucose verhielt sich zu der der Baryumverbindung annähernd wie 1 : 1, so daß die Hydrolyse des Lichenoins offenbar nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{20}O_{10} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{10}O_5$$

erfolgte.

Hönig und Schubert[1]) erwähnen in ihrer Untersuchung des Lichenins eine durch Jod sich blau färbende Substanz, die sie Flechtenstärke nennen, von welcher sich aber das Lichenoin durch seine Nichtfällbarkeit mit Tannin unterscheidet.

Die in heißem Wasser schwer- oder unlöslichen, durch Schwefelsäure hydrolysierbaren Kohlenhydrate.

Wurde die zerkleinerte Flechte mit 1 prozent. Sodalösung kalt ausgezogen, darauf mit Wasser nachgewaschen, so ergab

[1]) Monatshefte für Chemie, 8, 460 (1888).

sich im Mittel mehrerer Versuche ein Verlust von 13,3 %, bezogen auf die lufttrockene, 12,5 % Wasser enthaltende Flechte. Dieser Verlust war sowohl durch die Extraktion von Säuren und N-haltigen Stoffen bedingt, wie von leichtlöslichen Kohlenhydraten, dem d-Lichenidin und Lichenoin, deren so entfernte Menge gegen 6 % betragen dürfte.

Wurde die Flechte mit der 20 fachen Menge 2 prozent. Sodalösung und dann mit destilliertem Wasser 5 Minuten lang lebhaft gekocht, so betrug der Abgang 43,6 % und die Menge der aufgelösten Kohlenhydrate 37 % (genau 36,4 %, bezogen auf die 12,5 % Wasser enthaltende Flechte) und beim längeren Kochen 61 % (bezogen auf die bei 100° getrocknete Flechte oder 53,4 %, bezogen auf die 12,5 % Wasser enthaltende lufttrockenen Flechte).[1])

Dagegen betrug das alkohollösliche Säurehydrolysat der kalt mit Sodalösung und Wasser ausgelaugten Flechte 67,66 %, der nur kurze Zeit ausgekochten 63,38 %, davon im ersten Falle 53,72 %, im anderen 51,89 % Hexosen.

Die schließlich erhaltene, dick sirupartige Masse krystallisierte in beiden Fällen sehr rasch und gab nach der wiederholten Behandlung mit kaltem 50 prozent. Alkohol eine fast weiße Krystallisation, die aus d-Glucose und etwas d-Galaktose bestand. Mannose konnte in dieser Krystallisation nicht nachgewiesen werden, dagegen gab der mit der fünffachen Menge Wasser verdünnte Sirup mit Phenylhydrazin nach wenigen Minuten eine schwache Abscheidung von Mannosephenylhydrazon und braunen amorphen Stoffen, die nach 12 Stunden gesammelt wurde. Die hiervon getrennte Lösung gab dann mit Methylphenylhydrazin eine reichliche Fällung von d-Galaktosemethylphenylhydrazon, die nach 24 Stunden gesammelt wurde. Beide Hydrazone wurden mit der entsprechenden Menge aus Rentierflechtensirupen erhaltenen Hydrazonen vereinigt und das Mannosehydrazon durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol, das Galaktosehydrazon durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt. Aus den reinen Hydrazonen, unter Berücksichtigung der in den betreffenden Mutterlaugen gebliebenen Menge, wurde sodann die Menge der Hexose abgeleitet,

[1]) Dies. Journ. [2] 93, 263 (1916).

wobei die Formel $C_{12}H_{18}N_2O_5$ für das Mannosehydrazon und $C_{13}H_{20}N_2O_5 + H_2O$ [1]) für das andere Hydrazon zugrunde gelegt wurde.

Hiernach betrug für die kalt ausgelaugte, 12,5 % H_2O enthaltende Flechte die Menge der Mannose 0,28 %, für die ausgekochte Flechte nur 0,15 %.

Bezüglich der d-Galaktose wurde die Bestimmung derselben durch die Menge von Schleimsäure durchgeführt, welche bei der Oxydation der Zuckersirupe durch Salpetersäure von 1,15 spez. Gew. entstand und so bei der ausgekochten Flechte mittels des Hydrazons 6,58 %, mittels Schleimsäurebestimmung 6,35 %, im Mittel 6,47 % erhalten, dagegen bei der kalt ausgelaugten Flechte 3,77 bzw. 3,57 %, im Mittel 3,67 %.

Hieraus folgt, daß der Mannangehalt der kalt ausgelaugten Flechte 0,25 %, der Galaktangehalt derselben 3,35 %, oder der natürlichen 12,5 % Wasser enthaltenden Flechte 0,29 % bzw. 3,86 % betrug und daß beim Auskochen der Flechte ein Teil des Mannans in Lösung ging, der Galaktangehalt aber unverändert erhalten blieb.

Dagegen geht das in der Flechte enthaltene Dextran beim Auskochen der Flechte zum Teil in Lösung, das in Lichenin, vielleicht auch in d-Lichenidin übergeht. Dem entsprechend wurden beim anhaltenden Auskochen der Flechte 54 % Kohlenhydrate in Lösung erhalten; damit war aber die Flechte keineswegs vollständig erschöpft, da nach weiterem Kochen Kohlenhydrate, deren Menge allerdings sehr gering war, in Lösung gelangten.

Die Bildung von d-Galaktose bei der Hydrolyse des Flechtenskelets ist natürlich nicht ohne Einfluß auf die Menge des Zuckers, wenn derselbe, wie geschah, mittels Reduktion von Kupferoxyd bestimmt wird, da bekanntlich die d-Glucose viermal so viel Kupferoxyd reduziert als die d-Galaktose.

Aus diesem Grunde erhöht sich der Hexosengehalt, der bei der ausgekochten Flechte zu 51,89 % ermittelt wurde, auf 56,74 % und der der kalt ausgelaugten Flechte von 53,72 % auf 56,4 %. Es beziffert sich dann der Gehalt an Hexosen

[1]) Nach meinen Versuchen.

bei dem Sirup aus der ausgelaugten (I) und ausgekochten (II) Flechte in Prozenten für:

	I	II
Mannose	0,28	0,15
d-Galaktose . . .	3,57	6,47
d-Glucose	52,55	50,12

Hiernach würde die unter II angeführte Flechte noch 45,14 % Dextran enthalten haben, von welchen beim weiteren Kochen etwa die Hälfte als Lichenin und d-Lichenidin in Lösung übergegangen wäre, insofern als die Menge an Lichenin etc. bei dem weiteren Auskochen zu 54 % gefunden wurde. In wieweit allerdings das Dextran bei der Behandlung mit 6 prozentiger Schwefelsäure zur Bildung von Dextrinen herangezogen wurde, läßt sich hieraus nicht ersehen.

Nach Paulsson[1]) und Ulander[2]) enthält die *Cetraria islandica* auch Pentosan, von dessen Bestimmung ich jedoch absah. Indes möchte ich doch beifügen, daß in den ersten wäßrigen Abkochungen der Flechte kein Pentosan enthalten war, daß dagegen das Skelet deutlich die Reaktion auf Pentosan lieferte.

Durch den erheblichen Gehalt der Flechte an leicht hydrolysierbaren Kohlenhydraten wird sie, wie ich früher schon darlegte, ein gutes Nahrungsmittel für den Menschen sowohl, wie ein vorzügliches Futtermittel für viele unserer Haustiere.

Hr. Prof. Jakobj[3]) möchte diese Flechte allerdings nur zu menschlicher Nahrung verwendet wissen. Derselbe gibt eine Reihe Rezepte bekannt, nach welchen verschiedene Speisen bereitet werden können. Auch empfiehlt Jakobj den Anbau dieser Flechte.

Was den ersteren Punkt betrifft, so kann diese Flechte nur dann in Betracht kommen, wenn sie leicht zu beschaffen ist, was freilich nur in wenigen Gegenden Deutschlands der Fall ist. Soll sie dagegen aus dem Handel bezogen werden, so dürfte sie anderen Nahrungsmitteln gegenüber, wie z. B. den

---

[1]) Chem. Centr. 1906, II, S. 1711.

[2]) Dessen Dissertation: Untersuchungen über die Kohlenhydrate der Flechten. 1905.

[3]) Jakobj, Weitere Beiträge zur Verwertung der Flechten. Tübingen 1916.

Kartoffeln, viel zu teuer sein, da sich der Preis der entbitterten Flechte gegenwärtig mindestens zu 18 gegen 1 der Kartoffeln stellt, während sich der Nährwert derselben zu dem der Kartoffel wie 3,5 : 1 verhält.[1])

Wie dem auch sein mag, in jedem Falle hat diese Flechte einen hohen Nährwert. Wie Jakobj hervorhebt, sollte man diese Flechte systematisch durch Anpflanzung zu vermehren und weiter zu verbreiten suchen. Dem gegenüber möchte ich aber anführen, daß diese Flechte erst nach 3 oder 4 Jahren wieder eine volle Ernte gewährt und es daher rationeller sein dürfte, anstatt dieser Pflanze solche Gewächse zu bauen, welche die Volksernährung jedes Jahr unterstützen oder ermöglichen, zumal als über die Kultur dieser Cetrarie noch keine Erfahrungen vorliegen.

Feuerbach bei Stuttgart, den 8. Dezember 1916.

---

[1]) Die Flechte wurde als lufttrocken 12,5 % Wasser enthaltend in Rechnung gesetzt; 1 Teil lufttrockener Flechte entspricht etwa 3 Teilen frischer Flechte.

Atomgewichte für 1917.

Ag	Silber	107,88	N	Stickstoff	14,01
Al	Aluminium	27,1	Na	Natrium	23,00
Ar	Argon	39,88	Nb	Niobium	93,5
As	Arsen	74,96	Nd	Neodym	144,3
Au	Gold	197,2	Ne	Neon	20,2
B	Bor	11,0	Ni	Nickel	58,68
Ba	Barium	137,37	Nt	Niton	222,4
Be	Beryllium	9,1	O	Sauerstoff	16,00
Bi	Wismut	208,0	Os	Osmium	190,9
Br	Brom	79,92	P	Phosphor	31,04
C	Kohlenstoff	12,005	Pb	Blei	207,20
Ca	Calcium	40,07	Pd	Palladium	106,7
Cd	Cadmium	112,40	Pr	Praseodym	140,9
Ce	Cerium	140,25	Pt	Platin	195,2
Cl	Chlor	35,46	Ra	Radium	226,0
Co	Kobalt	58,97	Rb	Rubidium	85,45
Cr	Chrom	52,0	Rh	Rhodium	102,9
Cs	Cäsium	132,81	Ru	Ruthenium	101,7
Cu	Kupfer	63,57	S	Schwefel	32,06
Dy	Dysprosium	162,5	Sb	Antimon	120,2
Er	Erbium	167,7	Sc	Scandium	44,1
Eu	Europium	152,0	Se	Selen	79,2
F	Fluor	19,0	Si	Silicium	28,3
Fe	Eisen	55,84	Sm	Samarium	150,4
Ga	Gallium	69,9	Sn	Zinn	118,7
Gd	Gadolinium	157,3	Sr	Strontium	87,63
Ge	Germanium	72,5	Ta	Tantal	181,5
H	Wasserstoff	1,008	Tb	Terbium	159,2
He	Helium	4,00	Te	Tellur	127,5
Hg	Quecksilber	200,6	Th	Thor	232,4
Ho	Holmium	163,5	Ti	Titan	48,1
In	Indium	114,8	Tl	Thallium	204,0
Ir	Iridium	193,1	Tu	Thulium	168,5
J	Jod	126,92	U	Uran	238,2
K	Kalium	39,10	V	Vanadium	51,0
Kr	Krypton	82,92	W	Wolfram	184,0
La	Lanthan	139,0	X	Xenon	130,2
Li	Lithium	6,94	Y	Yttrium	88,7
Lu	Lutetium	175,0	Yb	Ytterbium	173,5
Mg	Magnesium	24,32	Zn	Zink	65,37
Mn	Mangan	54,93	Zr	Zirkonium	90,6
Mo	Molybdän	96,0			

Ein Beschluß der Internationalen Atomgewichts-Kommission über die für 1917 zu wählenden Atomgewichte ist nicht zustande gekommen. Da die inzwischen ausgeführten Arbeiten an keiner Stelle eine Änderung dringlich machen, wird hiermit vorgeschlagen, die Tabelle für 1916 unverändert für 1917 beizubehalten. Dies kann um so eher geschehen, als die in den letzten Jahren gemachten Entdeckungen über die Schwankungen der Atomgewichte bei den radioaktiven Elementen und ihren Verwandten eine grundsätzliche Überprüfung des Begriffs der Atomgewichte notwendig machen.

Ende November 1916.

Wilhelm Ostwald.